N° d'ordre 117 I. D.

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
de
l'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le diplôme

d'ingénieur-docteur

par

Richard Adrien SCHUTZ
Ingénieur-Chimiste ESCM

1re THÈSE:

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'AMIDON
(AMIDONS, FÉCULES ET DÉRIVÉS)
Rhéologie et pouvoir adhésif des empois

2me THÈSE:

Proposition donnée par la Faculté

soutenues devant la Commission d'Examen le 28 mai 1962

MM. A. MAILLARD — Président
H. BENOIT, J.-B. DONNET, J. MEYBECK — Examinateurs

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE.

Professeurs Honoraires : Ed. BAUER, P. de BEAUCHAMP, L. BOUNOURE, A. CHRETIEN, H.CARTAN, Cl.CHABAUTY, A. DANJON, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, G.FOEX, H.GAULT, L.HACKSPILL, A.HEE, Mme A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, H.OLLIVIER, G.RIBAUD, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, Et.WOLFF.

Professeurs :

H.WEISS.....	T.	Physico-chimie des Hydrocarbures
G.HUGEL.....	T.	Chimie du Pétrole
R.BONNET	T.	Chimie Biologique
H.J.MARESQUELLE ..	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et Théorie des fonctions.
H.FORESTIER	T.	Chimie générale
Ch.SADRON	T.	Physico-chimie Macromoléculaire
J.ROTHE	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
L.BOISSELET	T.	Chimie analytique du Pétrole
A.MAILLARD	T.T.P.	Chimie
S.GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN	T.T.P.	Mécanique des Fluides
J.BYE	T.	Chimie minérale et Chimie Physique
R.LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle PEREY M.	T.	Chimie nucléaire
Ph.PLUVINAGE	T.	Physique expérimentale
S.GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	T.	Biologie générale
H.BENOIT	T.	Physique générale
J.L.KOSZUL	T.	Topologie
P.CUER	T.	Physique générale et Physique Corpusculaire
G.MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER	T.T.P.	Chimie
Mle GILLET S.	T.T.P.	Paléontologie
Mle GAGNIEU A. ...	T.T.P.	Botanique
R.THOM	T.	Analyse supérieure
S.NIKITINE	T.	Physique générale
F.STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B.WURTZ	P.S.C.	Chimie biologique
J.BRENET	T.T.P.	Chimie physique
G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
Fr. STEPHAN	P.S.C.	Zoologie

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A.COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF	T.T.P.	Physique
M.BERGER	T.T.P.	Mathématiques
J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG	T.	Physique
J.P.LONCHAMP	P.S.C.	Physique
J.BOSCHER	P.S.C.	Mécanique des Fluides
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET	T.T.P.	Chimie physique
R.ARMBRUSTER	P.S.C.	Physique
A.ROCHE	P.S.C.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
J.YOCCOZ	T.	Physique théorique

Maîtres de Conférences :

J.PARROD	Chimie
A.SIGOT	Zoologie
J.COGNE	Géologie
R.WEY	Chimie
J.WUCHER	Physique
A.FUCHS	Mathématiques
Mme D.MAGNAC	Physique
Mme M.BRINI	Chimie
A.GALLMANN	Physique
M.DAUNE	Physique
J.P.ADLOFF	Chimie nucléaire
P.MIAHLE	Physiologie animale
J.GREMILLARD	Mathématiques
G.PERNY	Physique
J.LEVISALLES	Chimie
D.BERNARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
R.BARO	Physique
G.LAPRAZ	Botanique
H.DANAN	Physique
M.ZISMAN	Mathématiques
E.DANIEL	Physique
F.NORGUET	Mathématiques
P.CHEVALLIER	Physique
J.LERAY	Physique
H.DURANTON	Botanique
R.WEISS	Chimie
P.CARTIER	Mathématiques

Secrétaire : G.SAINT-PE

A ma femme,

A mes enfants,

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538114_0020

Je ne puis commencer cet exposé sans exprimer ma profonde reconnaissance et mon respectueux attachement à Monsieur le Professeur J. MEYBECK, Directeur de l'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE et du CENTRE DE RECHERCHES TEXTILES DE MULHOUSE, pour les conseils précieux qu'il m'a donnés et pour la bienveillance avec laquelle il a guidé mes recherches.

Elles ont été exécutées, d'une part dans les laboratoires de CHIMIE MACROMOLECULAIRE TEXTILE de l'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE et, d'autre part, dans ceux du CENTRE DE RECHERCHES TEXTILES.

Auprès de ces deux organismes, j'ai toujours trouvé le plus large concours.

Je tiens à exprimer mon amicale reconnaissance à mes collègues, Monsieur le Professeur A. BANDERET, pour l'intérêt qu'il a manifesté au cours de stimulantes discussions, et à Monsieur le Professeur J.B. DONNET, qui m'a soutenu de ses encouragements et qui a si aimablement accepté de faire partie de la COMMISSION D'EXAMEN.

Je suis heureux d'exprimer ici ma gratitude à mes collègues du CENTRE DE RECHERCHES TEXTILES pour l'efficacité de leur collaboration. Je citerai plus ~~plus~~ particulièrement Mesdames REITZER et ANDRIOT, Mesdemoiselles HUNZINGER, MILOSSIS et RAEDERSTORFF, Messieurs EXBRAYAT et SPETTEL auxquels il m'est agréable de rendre hommage pour leur dévouement.

Mes remerciements s'adressent aussi au CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, grâce auquel nous avons pu acquérir le Rhéomètre indispensable à cette étude.

Je remercie également Madame le Professeur HUSEMANN de l'Université de Fribourg pour l'échantillonnage d'amylose qu'elle a bien voulu me confier.

De même, je remercie la firme "AVEBE" de Hollande pour la mise à ma disposition d'Amylose et d'Amylopectine commerciales.

Que Messieurs les Professeurs BENOIT et MAILLARD de la FACULTE DES SCIENCES de l'UNIVERSITE DE STRASBOURG qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail, trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

TABLE DES MATIERES

	Pages
- INTRODUCTION -	0.1
Opportunité, difficultés	0.1
Objet, Plan.	0.2
1- - PREMIERE PARTIE -	
Caractérisation physicochimique de l'amidon	1.1
1.0. INTRODUCTION	1.1
1.0.1. Définitions	1.1
1.0.2. Composition chimique	1.1
1.0.3. Amylose et Amylopectine	1.2
1.0.4. Autres composants	1.3
1.0.5. Séparation amylose et amylopectine	1.4
1.0.6. Constitution de l'amylose	1.6
1.0.7. Constitution de l'amylopectine	1.8
1.0.8. Synthèse de l'amylose	1.8
1.0.9. Synthèse de l'amylopectine	1.9
1.1. MISES EN SOLUTION DE L'AMIDON	1.10
1.1.1. Conditions générales	1.10
1.1.2. Préparations des solutions de ferritartrate	1.12
1.1.2.1. selon JAYME	1.13
1.1.2.2. selon EDELMANN VALTASAARI	1.14
1.1.2.3. contrôle	1.14
1.2. PRODUITS ESSAYES	1.16
1.2.1. Polysaccharides	1.16
1.2.2. Estérification	1.17
1.3. SOLUTIONS PREPAREES	1.17
1.4. MESURES (VISCOSITE)	1.18
1.4.1. Données de la littérature	1.18
1.4.2. Appareillage utilisé	1.20
1.4.2.1. correction : énergie cinétique	1.20
1.4.2.2. gradient de vitesse ; rayon du capillaire	1.23
1.5. CONDITIONS PRATIQUES DE REALISATION	1.25
1.5.1. Mise en solution	1.25
1.5.2. Technique de mesure	1.26
1.6. ESSAIS SUR AMYLOSES	1.26
1.6.1. Stabilité	1.26
1.6.2. Comparaison de différentes solutions	1.30
1.7. ESSAIS SUR AMYLOPECTINE ET SUR AMIDON	1.31
1.8. DISCUSSION DES RESULTATS	1.33
1.9. CONCLUSIONS	1.36

2-

- DEUXIEME PARTIE -

Comportement rhéologique des empois 2.1

2.0. INTRODUCTION 2.1

2.0.1. Formation de l'empois 2.2
2.0.2. Evolution de la viscosité durant la formation de l'empois 2.6
2.0.3. Caractérisation rhéologique 2.8

2.1. FORMATION "CUISSON" DE L'EMPOIS 2.12

2.2. ETUDE RHEOLOGIQUE 2.14

2.2.1. Revue de l'appareillage 2.14
2.2.1.1. cylindres coaxiaux 2.16
2.2.1.2. cône et plan 2.19
2.2.2. Appareil à notre disposition 2.20

2.3. MESURES RHEOLOGIQUES 2.21

2.3.1. Premiers essais 2.21
2.3.2. Etude de l'allure de la viscosité en f (D) 2.22
2.3.3. Contrôle de la "perfection" des empois 2.27
2.3.4. Variation de la viscosité 2.30
2.3.4.1. en fonction de la concentration 2.30
2.3.4.2. en fonction de l'hydrolyse de l'Amidon 2.30

2.4. DISCUSSION 2.34

2.4.1. Signification de l'exposant (a-1) 2.35
2.4.2. Signification de K 2.36
2.4.3. Limite de la caractérisation rhéologique des empois 2.36

2.5. CONCLUSIONS 2.39

- TROISIEME PARTIE -

Pouvoir adhésif 3.1

3.0. INTRODUCTION 3.1

3.1. EXAMEN DE DIVERSES METHODES 3.2

3.1.1. Encollage de filés 3.2
3.1.2. Encollage de papier filtre 3.3
3.1.3. Collage de bandes de tissu 3.3
3.1.4. Encollage de mèche de banc 3.3

3.2. PRINCIPE DE LA NOUVELLE METHODE 3.4

3.3. REALISATION PRATIQUE 3.8

3.3.1. Matériel 3.8
3.3.1.1. cuiseur de colle 3.8
3.3.1.2. encolleuse 3.8
3.3.2. Détermination du pouvoir adhésif 3.8
3.3.3. Contrôles sur mèche encollée 3.10
3.3.3.1. quantité de colle déposée 3.10
3.3.3.2. pénétration de la colle 3.11
3.3.4. Mèches choisies, encollages effectués 3.11

3.4. RESULTATS 3.12

3.5. CONCLUSIONS 3.15

- CONCLUSIONS GENERALES - 4.1

- BIBLIOGRAPHIE - 4.4

I N T R O D U C T I O N

OPPORTUNITE :

L'importance des amidons, fécules et dérivés, se révèle dans les productions annuelles mondiales qui se chiffrent par millions de tonnes.

Ces produits sont non seulement utilisés dans l'alimentation, mais aussi dans diverses industries :

- industrie pétrolière (boues de forage),
- industrie métallurgique (collage du sable en fonderie),
- industrie textile (encollage, apprêt, impression),
- industrie papetière (collage, couchage...) etc...

L'usage de ces matières amylacées pour la préparation de colles ou d'apprêts remonte à l'antiquité (B : 1,2). C'est pourquoi l'expérience séculaire et l'empirisme ont longtemps régi l'utilisation de ces produits, bien que de nombreux travaux ont été effectués pour rationaliser leur emploi. La multiplicité des problèmes soulevés a considérablement gêné les chercheurs.

DIFFICULTES :

En effet, quand on aborde l'étude des amidons fécules et dérivés, ou de leur emploi, on se heurte à de nombreuses difficultés. L'Amidon est fort complexe au triple point de vue : constitution, structures supramoléculaire et moléculaire.

L'Amidon est considéré par la majorité des auteurs comme étant constitué essentiellement de deux polysaccharides : l'amylose et l'amylopectine ; c'est pourquoi beaucoup d'études fondamentales ont été conduites uniquement pour analyser cette

constitution ou pour séparer les constituants. Quelques études des propriétés de l'un ou de l'autre de ces derniers ont été également réalisées.

L'amidon industriel est un produit technique qui contient toutes sortes de substances accompagnatrices plus ou moins liées aux polysaccharides, variables en nature et en quantité (quoique restant faible) suivant le mode de préparation industrielle, ou même selon l'origine de la plante (espèces, variétés) et les conditions de développement (sol, climat, ... année). Ces substances accompagnatrices semblent avoir une incidence non négligeable sur l'allure de certaines propriétés, notamment le comportement rhéologique des empois.

Les empois couramment utilisés industriellement sont réalisés à partir de suspensions à concentrations élevées. Les études classiques en vue de la caractérisation des produits sont effectuées sur des solutions diluées. La rhéologie des dispersions plus concentrées d'amidon est plus délicate et plusieurs phénomènes peuvent interférer. Cette complexité, jointe à la multitude des genres d'utilisations pratiques de l'Amidon, est à l'origine d'un grand nombre de méthodes et d'appareillages de mesure : malheureusement, la plupart de ces méthodes sont très empiriques, d'application particulière et difficilement reliables entre elles.

En outre, les propriétés des empois sont fonction non seulement de l'origine de l'Amidon, mais aussi des conditions de leur préparation, du mode d'application et des conditions d'utilisation.

OBJET ET PLAN DE TRAVAIL :

Conscient de toutes ces difficultés, nous nous sommes penché sur certains points qui nous semblaient plus importants, pour essayer d' élaborer une méthode d'investigation des propriétés rhéologiques et adhésives d'empois d'amidon.

Nous avons donc étudié :

1) Une méthode de caractérisation physicochimique des Amidons pour les classer,

2) L'allure des comportements rhéologiques des empois d'Amidon pour en dégager une méthode pratique de mesure,

3) Une méthode de détermination du pouvoir adhésif de colles appliquées sur un support textile.

1- CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DE L'AMIDON

1.0. INTRODUCTION :

Il peut être utile de rappeler sommairement quelques définitions et de passer rapidement en revue les données actuelles concernant la structure, assez complexe de l'Amidon, pour relever au fur et à mesure les éléments susceptibles d'être exploités dans la suite du travail.

1.0.1. DEFINITIONS :

L'Amidon est le glucide de réserve des végétaux. C'est une substance de nature macromoléculaire qui se trouve dans les fruits, tiges, racines ou tubercules de nombreux végétaux à l'état de granules appelés "grains d'amidon" de formes très variables d'une plante à l'autre.

Suivant le langage scientifique, nous appliquerons le terme "Amidon" à toute matière du type amidon quelle que soit son origine, bien que la langue courante réserve le mot "amidon" à l'Amidon extrait de fruits, de graines de céréales, et celui de "fécule" à l'Amidon extrait de tiges, racines et tubercules.

1.0.2. COMPOSITION CHIMIQUE :

La composition chimique de l'Amidon répond, suivant la majorité des auteurs, à la formule brute $(C_6H_{10}O_5)n$ (B : 3, 4,5) quoique, selon DUMAZERT (B : 6, 7), on aurait plutôt $(C_{12}H_{22}O_{11})n$!

Par hydrolyse en milieu acide dilué, on obtient essentiellement du D- glucose cristallisable (B : 8) ; par méthanolyse, il se forme, avec un rendement de 95 %, du méthyl D-glucose (B :9) et enfin, par hydrolyse d'Amidon méthylé,

FREUDENBERG a produit des dérivés méthylés du D-glucose, avec un rendement de l'ordre de 97 %.

HAWORTH et ses collaborateurs (B : 10) ont obtenu, par méthylation exhaustive suivie d'une hydrolyse, du tri - O - méthyl-2,3,6- α -D-glucopyrannose accompagné de tétra- et de diméthyléthers d'α-D-glucopyrannose,ce qui suppose la présence de pontages 1-4 et 1-6, bien que des travaux plus récents tendent à montrer qu'il y a coupure de chaîne durant la méthylation (B : 11, 12, 13).

Par ailleurs, l'hydrolyse partielle à l'acide sulfurique de l'Amidon libère des "dextrines linéaires" (B : 14) depuis le maltoheptaose jusqu'au maltose dont la structure a été définitivement établie par l'école anglaise (B : 15, 16, 17).

1.0.3. AMYLOSE ET AMYLOPECTINE

La plupart des auteurs s'accordent pour distinguer deux composants principaux de l'Amidon :

- l'amylose qui serait un polysaccharide à caractère linéaire et
- l'amylopectine qui serait un polysaccharide branché, comme nous le verrons plus loin.

Quelques rares auteurs (B : 18) défendent l'hypothèse dite "unitaire", selon laquelle, dans le grain d'amidon, l'amylose et l'amylopectine seraient combinées et ne formeraient qu'un seul corps qui, par action de l'eau, se scinderait très rapidement, même à froid. Selon LEPESCHKIN, on aurait affaire à deux anhydropolysaccharides qui, par combinaison avec l'eau, libèrent de l'amylose et de l'amylopectine.

En traitant des grains d'Amidon par une solution de salicylate de sodium, KNIAGINITSCHEW (B : 19, 20) remarqua que la majeure partie de l'Amidon s'y dissout en laissant une "enveloppe" insoluble. Par voie chromatographique, ULMANN (B : 21, 22, 23, 24) a montré qu'il s'agit d'un phénomène résultant de la migration préférentielle de l'amylose vers le centre du grain et de la poussée vers la périphérie de l'amylo-

pectine. Du fait du gonflement tangentiel du grain, l'amylopectine s'accumulerait vers l'extérieur du grain pour former une espèce d'enveloppe dont l'insolubilité dans le salicylate serait en rapport avec la teneur élevée en amylopectine de cette enveloppe. MEYER (B : 25) a montré que l'amylopectine pouvait former des pellicules plus difficilement solubles dans l'eau que l'amidon "natif", c'est-à-dire l'Amidon brut où l'amylose et l'amylopectine sont mélangées. Par ailleurs, l'amylopectine préparée industriellement (voir paragraphe 1.0.5. - B : 26 -) est plus facilement soluble dans l'eau chaude que l'amylose pure isolée selon les différentes techniques. Cela est imputable à la tendance à rétrograder, à s'associer par liaisons "hydrogène" que présente l'amylose en solution concentrée ou simplement à l'état humide. Ces points sont importants et permettent d'expliquer certains comportements rhéologiques de ces produits, comme nous le verrons plus loin.

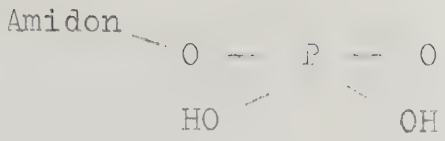
1.0.4. AUTRES COMPOSANTS :

A côté des deux polysaccharides principaux, notons la présence de différents éléments P, Si, Na, K, Ca..., d'acides gras et de protéines, en quantités faibles et variables (B : 27).

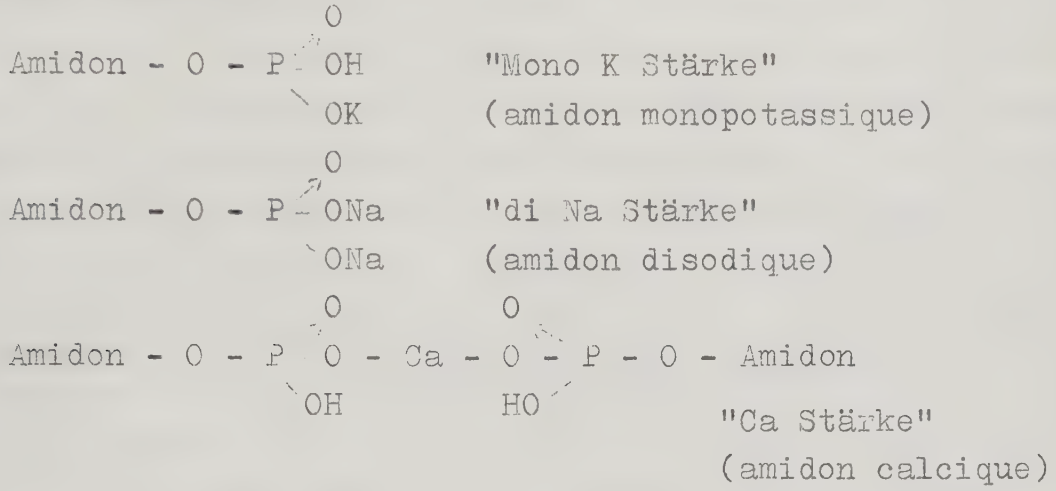
Le phosphore se trouve combiné sous forme d'ester phosphorique ; sommairement, avec AUGUSTAT (B : 28), on peut distinguer :

- les phosphatides (du type glucose-1-phosphate) sensibles aux acides, beaucoup moins sensibles aux alcalis ; ce sont les combinaisons types de l'amylose, en très faibles quantités.
- les phosphates (du type glucose-2 ou -3 ou - 6-phosphate) beaucoup plus stables en milieu acide, mais assez fragiles en milieu alcalin ; ce sont les combinaisons types de l'amylopectine et représentent la majeure partie du phosphore lié à l'Amidon.

Dans les fécules de Pomme de terre, on compte environ un phosphate pour deux cents restes "glucosane", essentiellement combiné à l'amylopectine :



Les groupements -OH libres de l'ester monophosphorique sont capables d'échanger les cations H^+ avec des cations mono- et polyvalents. Selon le ou les cations fixés, l'école allemande (B : 29) parle de :



qui peut correspondre à une liaison par l'ion Ca^{++} de deux molécules d'Amidon.

L'Amidon échangé en Amidon - O - P(=O)(OH)OH appelé "H - Stärke", s'obtient par lavage rapide en milieu acide (B:30). On a remarqué depuis longtemps (B : 31) que la teneur en cations avait une influence sur la viscosité des empois formés. On attribue les comportements différents des Amidons "natifs" et "échangés" à la nature de ces esters qui modifient le caractère "polyélectrolyte" de ces substances macromoléculaires (B : 32,29).

1.0.5. SEPARATION DE L'AMYLOSE ET DE L'AMYLOPECTINE

La première sépraration des constituants de la fécule de pomme de terre a été réalisée par SAMEC et son école (B :33) en utilisant une méthode électrophorétique : l'amylopectine formant un ester organique avec l'acide phosphorique migre vers l'anode, puis précipite à l'anode, tandis que l'amylose reste

en solution. Cette méthode n'est pas d'une application générale, car les amidons de céréales ne sont pratiquement pas combinés à l'acide phosphorique ou aux acides gras. En outre, il arrive que l'amylose rétrograde par électrolyse (B : 34).

BALDWIN (B : 35) et, plus tard, MEYER (B : 36, 37) ont extrait l'amylose des grains par l'eau chaude, par lavages répétés. Comme la séparation est loin d'être complète, on purifie l'amylopectine par fixation de l'amylose sur le coton (B : 38, 39). Toutefois, HIEMSTRA (B : 40) a montré que l'amylose peut rétrograder (c'est-à-dire s'associer pour former des agrégats insolubles dans l'eau à température ordinaire) et ne devient complètement soluble dans l'eau qu'au-dessus de 120° C. C'est ce qui explique que les méthodes courantes sont basées sur une dispersion aqueuse en autoclave de l'Amidon, suivie d'une addition à la solution d'un agent complexant. Par refroidissement, le complexe formé avec l'amylose précipite. Le précipité séparé libère l'amylose par dilution à l'eau chaude ou à l'alcool. L'amylopectine est séparée de la liqueur-mère par précipitation à l'alcool ou par cryodessication. Les agents complexants peuvent être :

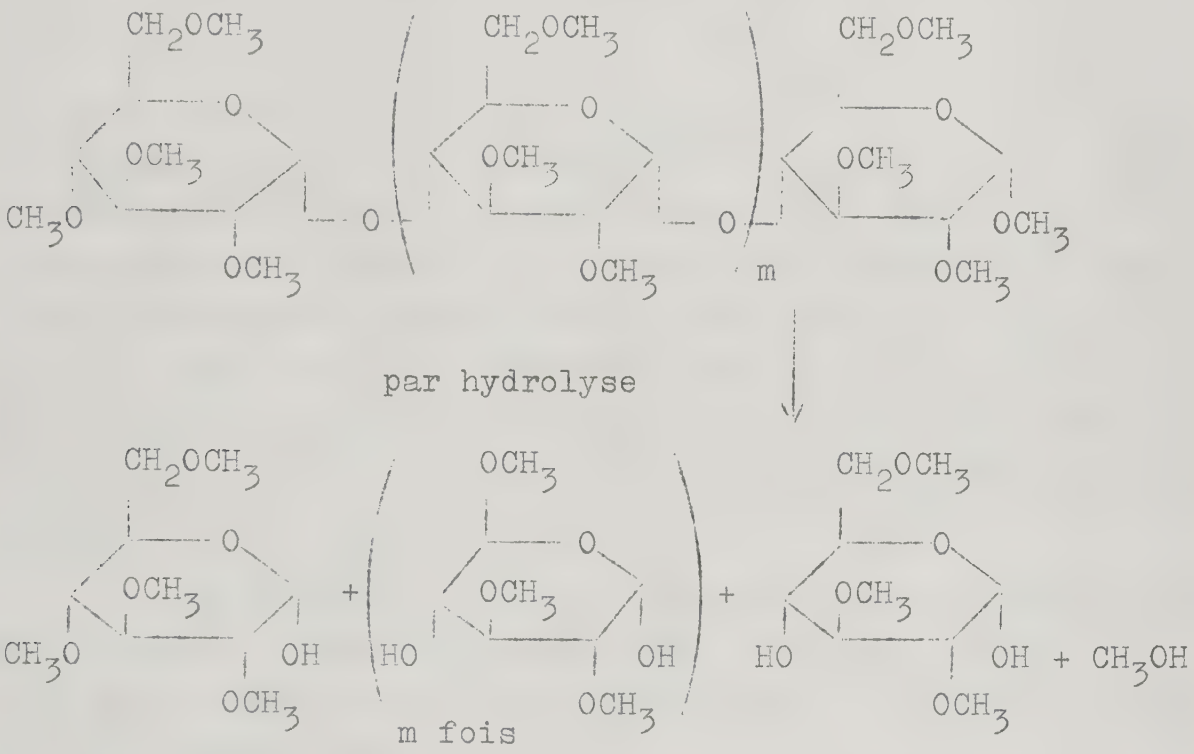
- des alcools (B : 41, 42, 43, 44)
- des acides gras (B : 45)
- des dérivés phénoliques (B : 46, 47, 48)
- des nitroparaffines, du nitrobenzène, de l'acétate d'amyle (B : 49).

Un autre moyen consiste à fixer l'amylopectine sur l'hydroxyde d'aluminium qui adsorbe préférentiellement ce polysaccharide (B : 50).

Signalons enfin, que le seul procédé industriel est fondé sur la précipitation de l'amylose d'une solution contenant 8 à 12 % d'amidon (réalisée en autoclave vers 160° C) par addition d'une solution aqueuse de sulfate de magnésium tamponnée en présence de pentanol-1 (B : 26).

1.0.6. CONSTITUTION DE L'AMYLOSE

MEYER a montré (B : 37, 51, 52) que par méthylation de l'amylose extraite d'amidon de maïs à 80° C, on obtenait, après hydrolyse, une faible quantité de tétra-O-méthylglucose à côté de tri-O-méthylglucose dans le rapport de 1 à 300.



Ce qui correspond à un groupe terminal 4 - O - méthylé pour 300 restes "glucosane" liés.

Les déterminations de degrés de polymérisation sur les dérivés acétylés par mesures de pression osmotique ont donné des valeurs du même ordre de grandeur, ce qui laisse supposer que la molécule d'amylose est linéaire. Ces résultats ont été retrouvés pour l'amylose de pomme de terre (B : 53). HASSID et McCREADY (B : 54) ont confirmé les résultats de l'école suisse, tandis que HESS et ses collaborateurs (B : 55, 56) pensent, d'après leurs résultats, que l'amylose de pomme de terre pourrait présenter une structure très légèrement ramifiée.

Certains travaux plus récents semblent confirmer cette dernière hypothèse (B : 57, 58, 59), notamment par l'étude de l'action de la β amylase qui hydrolyse l'amylose en commençant par l'extrémité non réductrice pour libérer progressivement du maltose ; cette hydrolyse s'arrête après avoir atteint 70 à 80 % de l'amylose ; pour terminer cette hydrolyse, il faut la présence de la Z enzyme, résultat que conteste vivement MEYER (B : 60). Pourtant, COWIE et GREENWOOD (B : 61, 62, 63) ont montré que l'amylose extraite de l'Amidon est hétérogène : on peut séparer des fractions hydrolysées à taux divers par la β amylase purifiée par traitement thermique ou acide. BANKS et GREENWOOD (B : 64) ont montré qu'en fait, suivant le mode de préparation de l'amylose, on obtenait un polysaccharide plus ou moins complètement attaqué par la β amylase. Selon ces auteurs, il peut s'agir soit d' "artefacts" dus aux conditions opératoires (oxydation parasite, impuretés dans les solvants, pureté relative de l'amylose elle-même..), soit d'une structure particulière peut-être en relation avec la teneur, même très faible (0,004 % !), en phosphore.

En pratique, pour les travaux à caractère fondamental, on utilise de l'amylose préparée par extraction à l'eau de l'Amidon et caractérisée par son aptitude à l'hydrolyse totale par la β amylase purifiée.

L'amylose est donc considérée comme étant un polyanhydro α - D - glucose en chaîne dite "linéaire", c'est-à-dire non ramifiée. Si l'on tient compte de la structure spatiale des "pyrannoses" (pour utiliser la nomenclature de GOODYEAR et HAWORTH (B : 65), les huit différentes conformations sans contrainte peuvent être également considérées (B : 66). Suivant de nombreux auteurs, nous adopterons la nomenclature de REEVES (B : 67, 68).

Comme l'admet cet auteur et aussi BURCHARD (B : 69,70), les trois conformations C_1, B_1, 3B sont les plus probables, car elles comportent un minimum d'OH en position axiale. Avec les conformations C_1 et B_1, on peut expliquer la forme en hélice de

ce polysaccharide, dans l'axe de laquelle l'iode est fixé pour former un complexe (B : 71, 72, 73), tandis que la conformation 3B pourrait expliquer la rétrogradation. En pratique, il est fort probable que les trois conformations coexistent et sont à l'origine de la structure plus ou moins pelotonnée de l'amylose (B : 69, 70). Déjà REEVES (B : 74) expliquait les comportements (variations de pouvoir rotatoire) de l'amylose dans différentes solutions alcalines par des changements de conformations.

1.0.7. CONSTITUTION DE L'AMYLOPECTINE

Les méthodes décrites pour l'étude de la constitution de l'amylose ont été également appliquées à celle de l'amylopectine. Ainsi, on peut mettre en évidence un groupe terminal pour 20-25 groupes d'anhydroglucose, tandis que la masse moléculaire est de l'ordre du million (B : 51, 52, 53, 54, 18, 75). Ces résultats supposent une structure hautement ramifiée ; par méthylation suivie d'hydrolyse on obtient du di-O-méthyl-D-glucose-2-3, et du tétra-O-méthyl-D-glucose-2-3-4-6, en quantités équimoléculaires, à côté du tri-O-méthyl-D-glucose-2-3-6, dominant. Ce qui s'explique en admettant des liaisons α- D - glucopyrannosyl-1-6-D-glucopyrannosiques (B: 76). Ceci a été également confirmé par l'identification de l'isomaltose (O-α -D-glucopyrannosyl-6-D-glucose) après hydrolyse enzymatique et chimique de l'amidon de maïs (B : 77).

La structure ramifiée, actuellement admise, correspond au modèle "arborescent" de MEYER et BERNFELD (B : 78). SAMEC (B : 79) a montré récemment que cette structure comporterait un "tronc principal" sur lequel se trouvent greffées, par liaisons -1-6-, des chaînes latérales fortement ramifiées, plus ou moins importantes, labilisées par les ultrasons.

1.0.8. SYNTHESE DE L'AMYLOSE

La synthèse de l'amylose a été réalisée par voie enzymatique.

A la suite des travaux des CORI (B : 80, 81, 82) et de HANES (B : 83), la synthèse de l'amylose peut se faire à partir du glucose-1-phosphate (appelé "ester de Cori") en présence de phosphate, d'enzyme "P" (appelée aussi "phosphorylase") et d'enzyme "Q" (appelée aussi "isophosphorylase") (B : 84, 85, 86).

En général, l'amylose de synthèse a un degré de polymérisation de 175 à 500 (B : 87, 88). Mais HUSEMANN et ses collaborateurs ont montré (B : 89, 90, 91, 92, 93, 94) qu'en purifiant la phosphorylase par un chauffage bref (5 mn) à 54,4° C, on pouvait obtenir des amyloses de synthèse de degrés de polymérisation supérieurs à 2 000. D'après ces travaux, la phosphorylase pure permettrait une polymérisation non limitée, mais l'isophosphorylase serait à l'origine d'une dépolymérisation: l'école fribourgeoise pense que l'isophosphorylase n'est pas autre chose que de l'α - amylase. Quoi qu'il en soit, suivant leur synthèse on obtient des produits très homogènes, de faible polydispersité ($\bar{M}_w : \bar{M}_n < 1{,}05$). Ces produits présentent donc un intérêt évident pour les recherches. Aussi avons nous utilisé, entre autres, un produit de synthèse de cette nature.

1.0.9. SYNTHESE DE L'AMYLOPECTINE

En fait, plusieurs essais de polymérisation du glucose ont été réalisés (B : 95, 96, 97, 98, 99, 100) sans donner des produits bien définis ou du moins bien homogènes.

Récemment (B : 101) on a proposé une synthèse à partir d'amylose de synthèse enzymatique à laquelle certains groupes en C_6 ont été liés à des molécules de glucose pour former des embryons de chaînes latérales développées elles-mêmes par synthèse enzymatique.

Mais ces produits ne font qu'approcher l'amylopectine et ne présentent, pour les recherches de base, pas le même intérêt que l'amylose de synthèse.

1.1. MISES EN SOLUTION DE L'AMIDON

1.1.1. CONDITIONS GENERALES.

Les techniques, désormais classiques, de caractérisation des substances macromoléculaires, par des mesures de viscosité, de pression osmotique, de diffusion de la lumière, de sédimentation..., nécessitent une mise en solution.

Dans le cas de l'Amidon, le moyen apparemment le plus simple consiste à former un empois dans l'eau, mais les amidons présentent une forte tendance à la rétrogradation, c'est-à-dire à former des agglomérats par association due aux liaisons "hydrogène". C'est pourquoi on tend à l'utilisation de solutions à caractère de rupteur de'liaison hydrogène", qui empêchent cette rétrogradation.

Beaucoup d'auteurs se sont essentiellement penchés sur le problème concernant l'amylose pour étendre éventuellement à l'Amidon les techniques mises au point. On propose ainsi l'utilisation de solutions :

a) d'hydroxyde de sodium 0,5n (B : 102, 103, 104) ou n (B:102)
b) d'hydroxyde de potassium 0,5n (B : 105) ou n (B : 57, 62, 102, 106, 107, 108, 109, 110)
c) d'éthylènediamine (B : 102, 104, 108, 111)
d) de formamide (B : 112, 113)
e) de chlorure de potassium (B : 105)
f) de diméthylsulfoxyde (B : 103, 104, 105, 108).

Malheureusement, ces solutions présentent plusieurs inconvénients : sensibilité à l'oxygène de l'Amidon dissous, insolubilité partielle de certains amidons "natifs", "échangés" (H Stärke), qui se manifeste par un trouble plus ou moins léger selon le solvant ou le carbohydrate étudié. Toutefois, il est vrai que les amyloses ne présentent pas ce dernier inconvénient.

C'est pourquoi plusieurs auteurs préfèrent réaliser des dérivés tels que les acétates (B : 114), les nitrates (B : 115) ou les N-phényl carbamates (carbanilates) (B : 116, 117, 118, 119). Ces derniers se sont révélés particulièrement

intéressants. En effet :

- la préparation s'effectue en milieu neutre et pratiquement sans hydrolyse du polysaccharide ;
- en utilisant un large excès (trois fois la quantité stoechiométrique) de réactif (isocyanate de phényle) on atteint le dérivé trisubstitué qui se caractérise par sa stabilité au stockage, aussi bien en solution qu'à l'état solide ;
- le dérivé trisubstitué, le "tricarbanilate", est soluble dans plusieurs solvants : l'éther, l'acétone, le dioxanne, la pyridine, le chloroforme... ;
- le tricarbanilate peut être saponifié pour régénérer le polysaccharide.

En faisant le bilan, on constate que les deux voies suivies présentent des inconvénients :

- les solvants alcalins solubilisant directement l'Amidon, ne sont pas d'un emploi général ;
- les esters d'Amidon, notamment les tricarbanilates, bien solubles dans les solvants, nécessitent une préparation assez longue et des réactifs chers.

Aussi, à la suite des travaux de JAYME (B: 120, 121, 122, 123), d'EDELMANN (B : 124) et de VALTASAARI (B : 125) sur le comportement des Celluloses aux solutions de complexes divers, à base de ferritartrate alcalins (EisenweiNsäureNatrium, appelé "EWNN") notamment, mais aussi d'oxyde de cobalt-éthylènediamine ("cooxen"), d'oxyde de nickel-ammoniacal ("nioxam"), d'oxyde de nickel-éthylène diamine ("nioxen"), d'oxyde de zinc ammoniacal ("zincoxam"), d'oxyde de zinc-éthylènediamine ("zincoxen"), d'oxyde de cadmium ammoniacal ("cadoxam"), d'oxyde de cadmium-éthylènediamine ("cadoxen"), il nous a semblé intéressant d'étendre l'utilisation de ces solutions à l'Amidon.

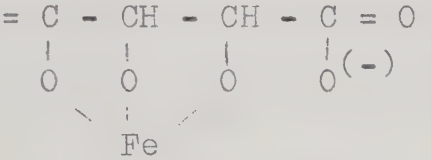
JAYME avait montré que parmi ces réactifs, seules les solutions de "cadoxen" et de complexe de ferritartrate alcalin présentaient une stabilité suffisante vis-à-vis de l'oxygène de l'air (B : 123), en même temps qu'une aptitude à dissoudre la Cellulose.

Malheureusement, les solutions de "cadoxen" préparées selon JAYME, bien que dissolvant la Cellulose, ne permettent pas de mettre totalement en solution de l'Amidon (fécule de pomme de terre, par exemple) malgré une agitation de plusieurs journées sur la secoueuse.

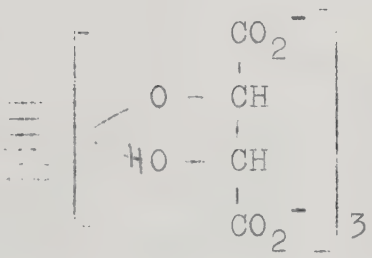
Par contre, les solutions de ferritartrates alcalins dissolvent rapidement l'Amidon sous toutes ses formes : Amidon "natif", Amidon "échangé", amyloses et amylopectines.

1.1.2. PREPARATIONS DES SOLUTIONS DE FERRITARTRATE

JAYME, reprenant les travaux de FRANKE (B : 126), a étudié les différents complexes de ferritartrates alcalins et a montré (B : 121) que, selon la quantité d'hydroxyde de sodium en présence, on avait deux types de complexes :

1)  qui se forme par addition de faible quantité de NaOH

et

2)  qui se forme par addition d'un excès de NaOH

JAYME et ses collaborateurs ont préparé ces complexes à partir d'hydroxyde ferrique, d'acide tartrique et d'hydroxyde de sodium :

- le premier complexe se forme pour les proportions

	$Fe(OH)_3$	:	$C_4H_6O_6$	:	NaOH
égales à	1	:	1	:	1

- le second complexe se forme pour les proportions

1	:	3	:	6

Une étude par diagramme triangulaire a permis de délimiter les domaines de stabilité des complexes en présence d'excès de certains réactifs. Ainsi les solutions les plus stables et les plus aptes à dissoudre la cellulose correspondent au second complexe, en présence d'un excès de NaOH. D'autres bases fortes (KOH, LiOH) ont été essayées pour remplacer la NaOH, mais les nouveaux complexes obtenus n'étaient pas capables de dissoudre la Cellulose.

Plus tard, JAYME a présenté (B : 122) une méthode de préparation du complexe, en deux stades :

1.1.2.1. Préparation selon JAYME

1) Une mole de nitrate ferrique est dissoute dans l'eau à 80° C pour être mélangée à une mole de tartrate disodique également à 80° C ; puis, sous bonne agitation, on ajoute une solution aqueuse (environ 80 cm^3) contenant une mole d'hydroxyde de sodium. (Il faut opérer à l'abri de la lumière). Le produit précipité (l'acide ferritartrique est insoluble) est lavé à l'eau chaude, puis séché à l'étuve à 50° C.

$$Fe(NO_3)_3 + Na_2(C_4H_4O_6) + NaOH \longrightarrow$$

$$\left[(C_4H_2O_6)Fe\right] H + 3NaNO_3 + H_2O$$

2) Par mole d'acide ferritartrique, on ajoute deux moles de tartrate acide de sodium et quatre moles d'hydroxyde de sodium pour former le complexe :

$$\left[(C_4H_2O_6)Fe\right] H + 2(C_4H_4O_6)NaH + 4\ NaOH \longrightarrow$$

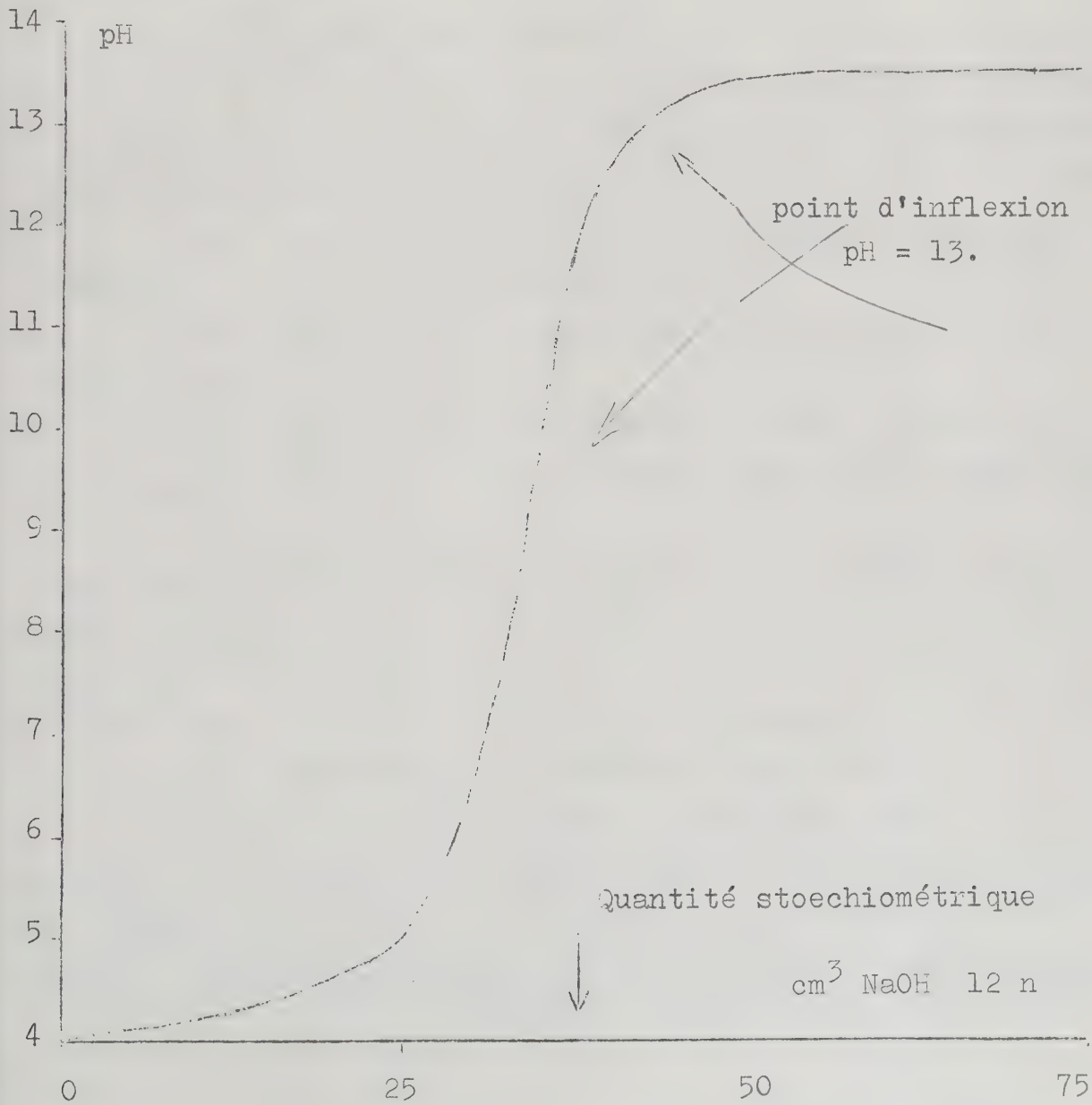
$$\left[(C_4H_3O_6)_3Fe\right] Na_6 + 4\ H_2O$$

JAYME propose en outre d'y ajouter un excès d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium pour stabiliser et pour augmenter le pouvoir dissolvant de la solution ; la solution doit être 2,5 n en NaOH "libre".

Figure F.1.1/1.

- PREPARATION DU COMPLEXE DE FERRITARTRATE -

Variation du pH en fonction de l'addition de NaOH 12n



tampon : la courbe des pH en fonction de l'addition de NaOH 12n présente un point d'inflexion pour le pH = 13,5 et la courbe tend vers un palier aux environs de pH = 13,5. (Figure F.1.1/1, p.1.15)

Nous avons donc également préparé une solution de complexe contenant de l'hydroxyde de sodium en quantité juste nécessaire pour arriver au pH 13.

1.2. PRODUITS ESSAYES

1.2.1. POLYSACCHARIDES

Nous disposions notamment de :

- deux amyloses A_1 et A_2, préparées par extraction aqueuse de fécule de pomme de terre suivant MEYER (B : 36), précédant une précipitation au butanol selon SCHOCH (B : 44). Ces amyloses sont complètement hydrolysées par la β amylase.
- d'une amylose A_3, préparée par synthèse enzymatique selon HUSEMANN (B : 92) très peu polydispersée.
- d'une amylose A_4, commerciale, "Avebe" (Hollande), préparée selon (B : 26).
- d'une amylopectine commerciale "Avebe" (Hollande).
- d'une fécule de pomme de terre (Amidon 100) commerciale, de qualité extra supérieure.
- d'une gamme de produits obtenus par hydrolyse acide comme suit : l'Amidon est agité pendant une heure, en suspension, dans un mélange méthanol-eau-HCl avec un volume de bain de 1: 3,5. L'acide HCl en solution aqueuse concentrée 12 n est ajouté au méthanol pour en faire une solution exactement normale.

La température est systématiquement variée : 20° C, 35° C, 40° C, 50° C selon le degré d'hydrolyse désiré.

Pour éviter les évaporations, l'hydrolyse est effectuée à reflux ; le méthanol est préchauffé à la température choisie, et l'Amidon d'une part et la quantité nécessaire d'HCl 12 n d'autre part sont introduits rapidement dans le milieu agité.

Pour arrêter la réaction, la suspension est rapidement filtrée sur entonnoir "Büchner" choisi de façon à obtenir une couche de matières solides ne dépassant pas 15 mm d'épaisseur (pour permettre un lavage efficace et rapide).

L'Amidon hydrolysé recueilli ainsi est rincé au mélange méthanol (2/3) - eau (1/3) pour éliminer l'acide restant, jusqu'à obtention du même pH pour les liqueurs recueillies que pour le mélange initial servant au lavage. Pour terminer, l'Amidon hydrolysé est rincé au méthanol pur et séché à l'air libre sous hotte.

1.2.2. ESTERIFICATION

Les produits A_1, A_2, A_3, A_4 ont été estérifiés par action de l'isocyanate de phényle selon le mode rapporté par BURCHARD (B : 70). Après gonflement du polysaccharide dans la pyridine, on ajoute l'isocyanate de phényle en excès (trois fois la quantité stoechiométrique) et on laisse agiter pendant une douzaine d'heures à 100° C. Au fur et à mesure de sa formation, le tricarbanilate d'amylose passe en solution. Ce produit de réaction est précipité dans le méthanol, filtré, lavé, séché ; pour le purifier, on le redissout dans l'acétone et le précipite dans l'eau.

Les tricarbanilates formés ont été contrôlés par une détermination de leur teneur en azote (méthode Kjehldahl) : elle correspond, à moins de 2 % (relatif) près, à la teneur calculée : 8,12 % théorique.

1.3. SOLUTIONS PREPAREES

Nous nous proposions de comparer les comportements des différents produits dans les solutions suivantes pour les polysaccharides :

- complexe de ferritartrate selon JAYME. Cet auteur désigne la solution par "EWNN" (EisenWeiNsäure Natrium) ; pour la commodité, nous l'appellerons : EWNN,J.

- complexe de ferritartrate selon EDELMANN et VALTASAARI, EWNN, E.
- complexe de ferritartrate à pH 13, EWNN, 13.
- hydroxyde de sodium 0,5 n.

et enfin, pour les tricarbanilates d'amylose : le dioxanne, purifié avant utilisation par traitements à l'acide HCl, puis à la KOH, et par distillation sur sodium.

Le choix de la solution d'hydroxyde de sodium 0,5 n a été décidé après une série d'essais préliminaires effectués sur des amyloses. La viscosité intrinsèque est d'autant plus élevée que les solutions d'hydroxyde sont plus diluées ; mais en même temps, la solubilité des amyloses diminue avec la dilution de la base.

Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés entre-temps par HUSEMANN (B : 118, 119).

Les solutions d'hydroxyde de sodium 0,5 n présentent encore un bon pouvoir dispersant pour les amyloses, d'où la raison de notre choix.

1.4. MESURES PAR VISCOSITE

1.4.1. DONNEES DE LA LITTERATURE

Depuis les travaux de STAUDINGER (B : 127, 128) on sait que la viscosité des solutions de polymères varie avec le degré de polymérisation (D.P.) Si l'on appelle avec STAUDINGER :

η_o la viscosité du solvant

η_c la viscosité de la solution à la concentration c

$\eta_r = \frac{\eta_c}{\eta_o}$ = "viscosité relative"

$\eta_{sp} = \frac{\eta_c - \eta_o}{\eta_o} = \eta_r - 1$

et

$\eta_{réd} = \frac{\eta_{sp}}{c}$ = "viscosité réduite"

Selon HUGGINS (B : 129) et KRAEMER (B : 130), la viscosité intrinsèque $[\eta]$ est définie par la relation de Huggins-Kraemer:

$$\eta r = [\eta] + K' [\eta]^2 c$$

$[\eta]$ a la dimension d'un volume par gramme et correspond (B : 131) au volume effectif sous lequel un gramme de polymère dissous s'oppose à l'écoulement du liquide.

De cette relation on voit que pour la concentration c tendant vers o, η réd $\longrightarrow [\eta]$

En pratique on détermine $[\eta]$ par extrapolation graphique.

STAUDINGER avait posé empiriquement que :

$$[\eta] = K. M = k. (DP)$$

Une relation plus générale a été proposée par KUHN (B : 132) :

$$[\eta] = K. M.^{a}$$

On porte graphiquement le logarithme de la viscosité intrinsèque en fonction du logarithme du poids moléculaire : l'intersection avec l'axe des ordonnées donne le logarithme de K et la pente de la droite représentative correspond à l'exposant a.

Des travaux récents, conduits indépendamment sur différentes amyloses, ont apporté les résultats suivants :

COWIE (B : 108) ayant déterminé les masses molaires d'une série d'amyloses (extraites de fécule) par diffusion de la lumière (amyloses dissoutes dans le diméthylsulfoxyde), a trouvé, entre ces masses et les viscosités intrinsèques (dans KOH n), la relation suivante :

$$[\eta] = 1{,}18.10^{-5} \cdot \bar{M}_w^{0{,}89} \qquad \text{(en dl/g)}$$

HUSEMANN et ses collaborateurs (B : 118) ont déterminé les masses molaires d'une autre série d'amyloses (extraites et synthétisées) par diffusion de la lumière également, mais sur leurs tricarbanilates dissous dans l'acétone, et ont mesuré les viscosités intrinsèques (amyloses dans NaOH 0,5 n) pour en déduire la relation :

$$[\eta] = 1{,}44.10^{-3} \cdot \bar{M}_w^{\,0{,}93} \qquad (\text{en } cm^3/g)$$

Cette dernière publication comporte en outre une discussion serrée des résultats d'autres auteurs publiés antérieurement (B : 61, 105, 106, 107) d'après laquelle certains de leurs produits seraient quelque peu ramifiés ou, du moins, souillés par de l'amylopectine.

Quoi qu'il en soit, et malgré la correspondance imparfaite des résultats, il semble que l'exposant "a" doit être élevé (de l'ordre de 0,9), ce qui laisse supposer un certain dépliement des molécules d'amylose dans le milieu alcalin.

1.4.2. APPAREILLAGE UTILISE

Dans le cadre de notre travail, les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre du type Ostwald, en travaillant avec un thermostat assurant une température de 20° C ± 0,05° C.

Les viscosimètres utilisés ont été construits compte tenu des points suivants :

- la correction de Hagenbach doit être négligeable,
- le rayon du capillaire doit être en rapport avec un gradient de vitesse D inférieur à 500 s^{-1}
- le temps d'écoulement (solvants purs) ne doit pas être trop élevé de l'ordre de 70 à 150 s pour permettre des mesures en des temps raisonnables ; il n'est pas nécessaire de tenir compte des "relaxations" selon FROMM (B : 133), pour les faibles gradients choisis.

1.4.2.1. Correction en liaison avec l'énergie cinétique :

L'écoulement d'un liquide dit "newtonien" à travers un capillaire, en régime lamellaire, suit la loi de Poiseuille:

$$\frac{v}{t} = \frac{\pi r^4 P}{8 \eta l} \qquad \text{ou} \quad \eta = \frac{\pi r^4 P t}{8 l v}$$

où v = volume écoulé (cm^3) dans le temps t (s)
r = rayon du capillaire (cm)
P = pression hydrostatique ; dans le cas du viscosimètre d'Ostwald = 981 h ρ, avec h = différence moyenne de niveau et ρ = poids spécifique du liquide
l = longueur du capillaire (cm).

Durant l'écoulement, l'énergie potentielle correspondant à la différence de niveaux, se transforme en énergie de frottement dans le capillaire (donc en chaleur) et en énergie cinétique par accélération du liquide à sa vitesse de passage à travers le capillaire.

L'énergie de frottement calculée d'après UMSTÄTTER (B : 134) correspond à un gradient de température $\frac{dT}{dy} = \frac{dv}{dt} \cdot \frac{P}{\lambda . We}$

où We = équivalent mécanique de la calorie ($4{,}186.10^7$ erg/cal)
λ = la conductivité thermique.

Recherchons si la variation de température dans les conditions les plus défavorables peut avoir une influence sur la viscosité :

$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{70}$ (débit maximal) cm^3/s.

λ = 0,003 cal/d°/mn (valeur minimale donnée dans la littérature (B : 135)

$P = 981.10$ soit, arrondie, à 10^4 dyn/cm^2

$$\frac{dT}{dy} = \frac{1 \,.\, 10^4}{70.0{,}003.4{,}18.10^7} < 10^{-2}.$$

donc l'erreur sur la viscosité due à l'augmentation de température est négligeable.

La correction due à l'énergie cinétique, appelée correction de Hagenbach, peut se calculer, selon cet auteur, d'après la relation (B : 136)

$$\eta = \frac{981\ \pi\ r^4\ h\ \rho\ t}{8\ v\ l} - \frac{v\ \rho}{8\ \pi\ l\ t} \cdot m$$

où m est un facteur de proportionnalité.

OKA (B : 140) a dressé un tableau des valeurs de "m" proposées dans la littérature :

REYNOLDS	0,50
HAGENBACH	0,79
COUETTE	1,00
WILBERFORCE	1,00
BOUSSINESQ	1,12
RIEMANN	1,124
SWINDELLS	1,12 - 1,17
KNOBBS	1,14
JACOBSON	1,25 - 1,55

On peut donc raisonnablement admettre la valeur m = 1.

En fait, il faudrait considérer également "l'effet de bout" (end effect) : à l'extrémité du capillaire, le liquide, se trouvant dans l'axe du capillaire, s'écoulera encore rapidement, comme si le capillaire était prolongé de $\Delta \ell$. La correction $\Delta \ell$ est appelée correction de Couette.

$\Delta \ell$ = n R, où R est le rayon du capillaire et n un facteur variant de 0,566 à 0,824, selon les auteurs (B : 140).

On a alors la relation générale :

$$\eta = \frac{\pi R^4 p}{8 Q (\ell + nR)} - \frac{m \rho Q}{8 \pi (\ell + nR)} \qquad \text{(B : 140)}$$

Dans notre cas, ℓ + nR = 10 cm + 0,8.0,02 cm.

On peut encore admettre :

$\ell \# \ell$ + nR, d'autant plus que l'estimation de la correction se trouve plutôt augmentée dans ce cas.

En posant η^* = viscosité non corrigée

$$\text{et Fo} = \frac{m.\ v.\ \rho}{8 \pi\ t\ \ell\ \eta^*} \qquad \text{(avec m = 1)}$$

on peut écrire suivant SCHULZ (B : 137)

$$\eta = \eta^* (1 - \text{Fo})$$

Fo exprime en fait l'erreur relative faite sur la viscosité par effet de l'énergie cinétique. Cette erreur est d'autant plus grande que la viscosité est plus faible ; elle diminue si le débit $\frac{v}{t}$ diminue.

Sur la viscosité relative $\frac{\eta}{\eta_o}$ (et par conséquent sur la viscosité spécifique $\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o}$) l'erreur relative sera 2 Fo en posant $\eta \simeq \eta_o$. Exprimée en centièmes, cette erreur devient 200 Fo %.

Dans les conditions les plus défavorables (essais avec NaOH 0,5 n) on a :

$$\frac{v}{t} = \frac{1\ cm^3}{70\ s} \qquad \rho = 1{,}08\ g/cm^3 \qquad \eta = 10^{-2}\ poise$$

$$\ell = 10\ cm$$

$$200\ Fo = 1{,}2\ \%$$

Cette erreur n'est pas très importante ; si l'on tient compte de la grande viscosité des solutions de complexes de ferritartrates, l'erreur sera diminuée sensiblement et devient négligeable :

0,1 % pour EWNN Jayme
0,38 % pour EWNN Edelmann.

1.4.2.2. GRADIENT DE VITESSE, RAYON DU CAPILLAIRE

Comme l'avait montré KROEPELIN (B : 138), le gradient de vitesse peut se calculer à partir de la relation :

$$D = \frac{8\ v}{3\ \pi\ r^3\ t} \quad \text{où} \quad r = \text{rayon du capillaire}$$

$$\text{mais } \frac{v}{t} = \frac{981\ \pi\ r^4\ \rho\ h}{8\ \ell\ \eta}$$

$$\text{d'où } D = 327\ \frac{h}{\ell}\ \frac{\rho}{\eta} \cdot r$$

Le gradient D diminue si la viscosité augmente ; il est proportionnel à r.

Notons que pour notre viscosimètre d'Ostwald $\frac{h}{\ell} = 0,8$ donc inférieur à 1.

Calculons les gradients pour les différentes solutions (solvants purs).

	ρ g/cm^3	η poise	ρ / η	D s^{-1}	
NaOH 0,5 n	1,02	0,011	108	565	(1)
EWNN J.	1,33	0,137	9,6	52 117	(1) (2)
EWNN E.	1,23	0,0349	35	183	(1)
EWNN 13	1,19	0,023	52	272	(1)

(1) viscosimètre à rayon r = 0,020 cm
(2) viscosimètre à rayon r = 0,045 cm

Les viscosités η ont été calculées d'après les résultats de nos mesures.

Pour vérifier la validité de nos mesures, nous avons comparé les valeurs de viscosité obtenues par notre appareillage et les valeurs données dans les "Critical Tables".

Solutions	Viscosité Critical Tables	Viscosité trouvées
Dioxanne	12,5	12,8
NaOH 0,1N	10,23	10,32
NaOH N	12,34	12,39
NaOH 2N	15,9 (à 18° C)	15,85
KOH 0,1N	10,09	10,2
KOH N	11,06	11,09
KOH 2N	12,30	12,09

Les viscosités sont données en millipoises et pour 20° C.
En général, la concordance est bonne et correspond aux erreurs calculées.

Si l'on se reporte aux travaux de STAUDINGER (B : 139), la viscosité réduite $\frac{\eta_{sp}}{c}$ $c \longrightarrow o$ pour un gradient de l'ordre de 500^{s-1} est peu différente de celle obtenue par extrapolation pour un gradient nul, et ceci même pour des degrés de polymérisation (D.P.) élevés (2670). Il est vrai qu'il s'agissait de nitrates de cellulose dans l'acétone et l'on peut se demander si la transposition est valable. Dans leur travail d'ensemble sur les carbanilates d'amylose, BURCHARD et HUSEMANN (B : 70) ont montré que même pour des masses molaires de l'ordre de 2.10^6 (DP 3800), les valeurs trouvées à différents gradients de vitesse sont suffisamment voisines pour justifier l'emploi de viscosimètre à un seul gradient.

De même, pour les essais sur Amylose en milieu NaOH 0,5 n, seuls les produits à très hauts D.P. (3 000 - 4 000) devraient être mesurés à différents gradients de vitesse (B: 108, 118).

1.5. CONDITIONS PRATIQUES DE REALISATION

1.5.1. MISE EN SOLUTION

La quantité pesée de polysaccharide déposée en flacon jaugé de 50 cm^3 correspond à environ 1 % des solutions de dispersion. On évite l'oxydation par l'air en ajoutant à la dispersion des billes de verre de façon à amener le niveau du liquide à la hauteur du bouchon. On agite sur agitateur vibreur Jouan jusqu'à dissolution.

Pour les essais de stabilité, les flacons sont stockés après dissolution, sans avoir ajouté les billes.

1.5.2. TECHNIQUES DE MESURE

Les viscosimètres sont placés dans des bains thermostatés à 20° C ± 0,05° C (effectif).
Les viscosités réduites ont été déterminées pour 3, voire 4 concentrations, par dilutions successives de la solution mère. Par extrapolation graphique de $\frac{\eta_{sp}}{c}$ en fonction de η_{sp}, on obtient $[\eta]$. (Fig. F. 1.5/1 et F. 1.5/2 p. 1.27 et 1.28).

Lorsque les points obtenus ne sont pas suffisamment alignés, l'essai est rejeté.
Le temps d'écoulement du solvant pur (t o) est vérifié au début et à la fin de chaque série ; en général, ce temps est constant à ± 0,1 s près.

1.6. ESSAIS SUR AMYLOSES

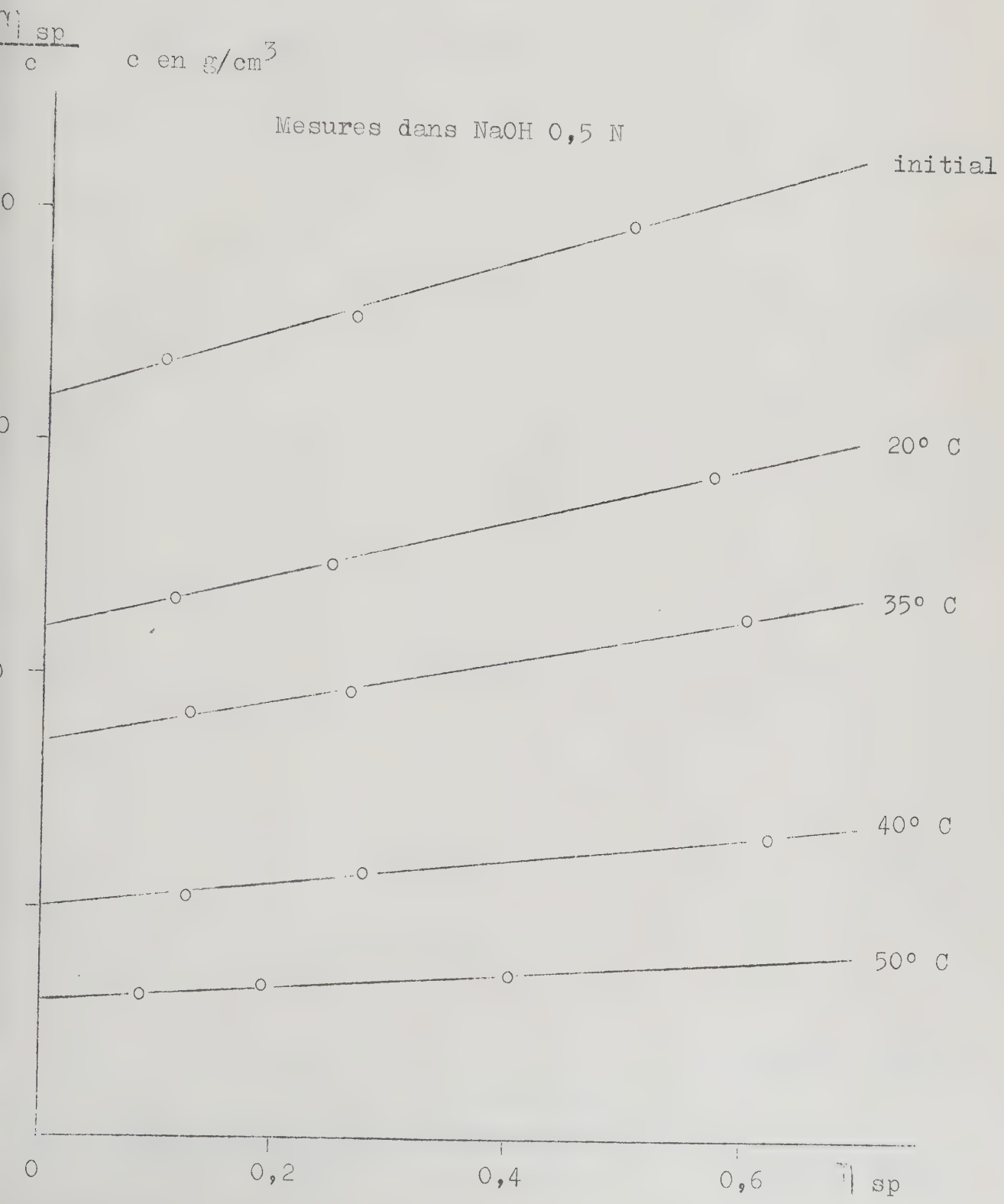
Disposant d'une quantité plus importante d'Amylose industrielle (A_4), nous avons contrôlé la stabilité dans le temps sur les solutions obtenues avec ce produit.

1.6.1. STABILITE

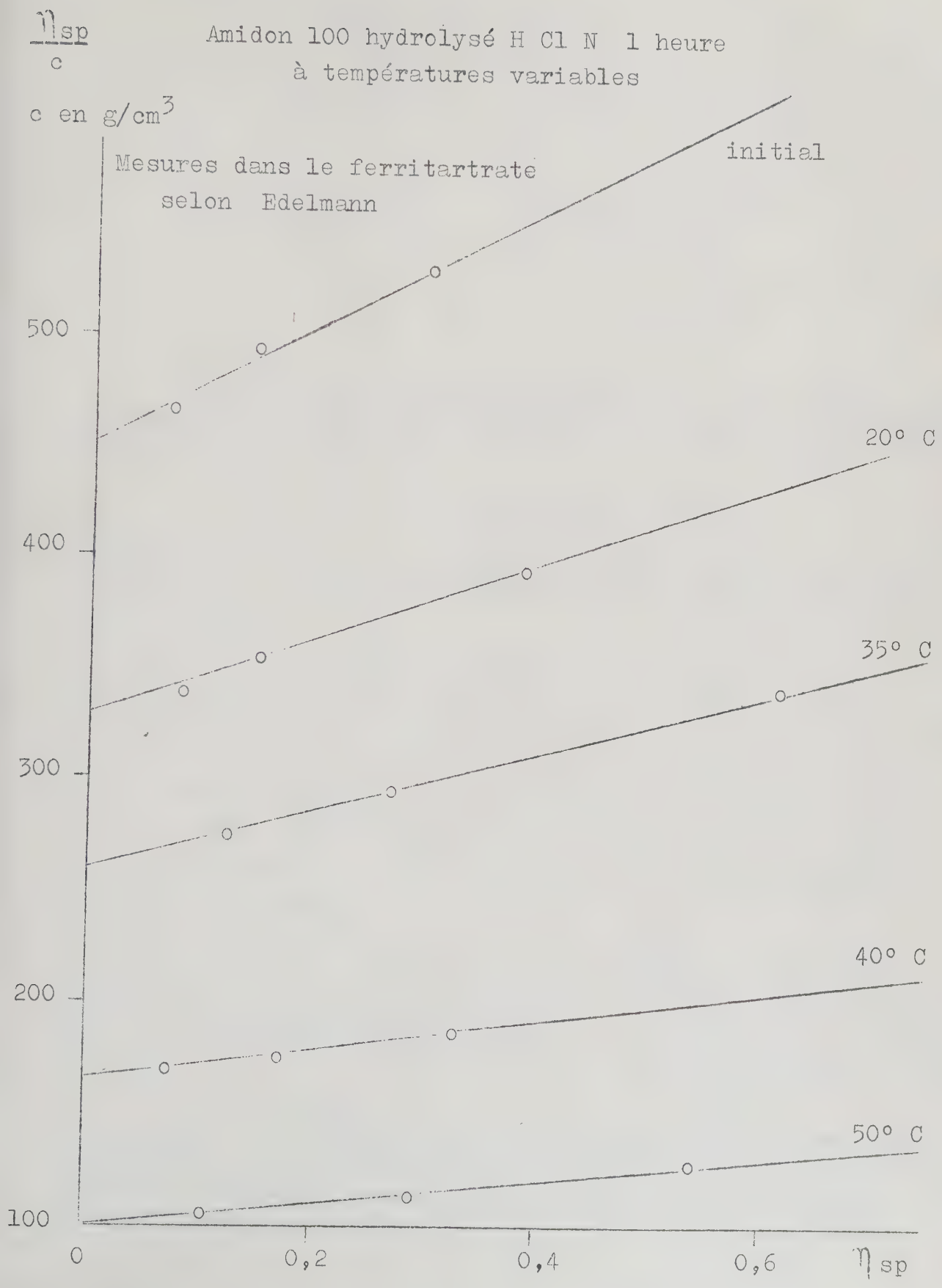
Deux séries ont été effectuées avec la solution de ferritartrate selon EDELMANN et quatre séries avec la solution de ferritartrate à pH 13.

Essais dans l'EWNN E : viscosité intrinsèque (cm^3/g)		
0 jour	248 - 250	232 - 222
1 jour	224	227
2 jours	226	232
4 jours	224	---
8 jours	---	224

Amidon 100 hydrolysé H Cl N 1 heure
à températures variables



(Figure F.1.5/2.)


ηsp / c
Amidon 100 hydrolysé H Cl N 1 heure
à températures variables
c en g/cm3
Mesures dans le ferritartrate
selon Edelmann
initial
20° C
35° C
40° C
50° C
500
400
300
200
100
0
0,2
0,4
0,6
ηsp

Essais dans l'EWNN 13 : viscosité intrinsèque (cm^3/g)				
0 jour	256	260	304	209
1 jour	---	256	286	246
2 jours	260	230	290	276
4 jours	283	250	342 !	258
8 jours	356 !	230	369 !	---
14 jours	278	238	392 !	250

Pour la solution de ferritartrate selon JAYME, les viscosités intrinsèques $[\eta]$ initiales (déterminées immédiatement sont très dispersées :

$[\eta] = 159 - 118 - 148 - 175 - 177$:

elles ne permettent pas une interprétation correcte ; elles sont d'autre part plus faibles. C'est pourquoi nous y avons renoncé pour le moment.

Si l'on examine les résultats obtenus dans le ferritartrate selon EDELMANN, on constate que la stabilité peut être considérée comme suffisante.

De toutes façons, en opérant immédiatement après dissolution, le risque d'une dégradation est très faible.

Par contre, dans les solutions de ferritartrate à pH 13, les résultats sont incohérents, et font variables en fonction du stockage.

Il est à remarquer que cette solution change de coloration assez rapidement en fonction du temps ; on peut raisonnablement rattacher les variations de nuances à des changements de composition en complexes de nature diverse, comme l'a montré FRENKE (B : 126).

Les solutions de ces différents complexes présentent certainement des caractéristiques rhéologiques variées. En outre, la teinte foncée que prend cette solution, ne permet pas de voir si la dissolution est complète.

C'est pourquoi nous avons essentiellement retenu le complexe de ferritartrate selon EDELMANN, qui est d'un vert olive assez clair, pour pouvoir suivre à l'examen visuel la dissolution.

1.6.2. COMPARAISONS DES DIFFERENTES SOLUTIONS

Les quatre Amyloses A_1, A_2, A_3, A_4 ont été étudiées en comparant les comportements des solutions :

- d'hydroxyde de sodium 0,5 n
- de ferritartrate selon EDELMANN
- et celui des carbanilates dans le dioxanne.

Viscosités intrinsèques $[\eta]$ (cm^3/g)			
	NaOH 0,5n	tricarbanilate (dioxanne)	Ferritartrate Edelmann
(ext.aq.) A_1	232 | 237 242 |	353 | 347 342 |	388 | 408 | 381 | 408 426 | 439 |
(ext.aq.) A_2	297 | 290 284 |	410 | 410 | 411 412 |	534 | 526 | 528 524 |
(synth.) A_3	246 | 240 | 244 246 |	368 | 364 | 367 370 |	461 | 449 438 |
(comm.) A_4	139 | 139 | 142 | 140 142 | 139 |	204 | 215 226 |	241 | 266 | 248 | 250 | 243 222 | 232 | 238 | 248 |

Si on fait les rapports des viscosités intrinsèques moyennes, on a :

	Carb./NaOH	EWNN/NaOH	EWNN/Carb.
A_1	1,46	1,73	1,18
A_2	1,42	1,82	1,28
A_3	1,50	1,84	1,23
A_4	1,53	1,73	1,13
Moyenne :	1,48	1,78	1,21

On constate que les correspondances sont satisfaisantes ; le rapport des viscosités intrinsèques $\frac{\eta \text{ carbanilates}}{\eta \text{ NaOH}}$ est du même ordre de grandeur que celui calculé d'après les résultats d'autres auteurs (B : 118) : 1,50 - 1,60.

1.7. ESSAIS SUR AMYLOPECTINE ET SUR AMIDON

Ces essais ont été complétés par une comparaison des comportements de l'Amylopectine, d'Amidons plus ou moins hydrolysés, dans les solutions d'hydroxyde de sodium 0,5n et dans les solutions de complexes de ferritartrate selon EDELMANN. (Tableau T.1.7/1 p. 1.32).

D'autre part, suivant la relation de HUGGINS :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c$$

on peut calculer k pour ces différents produits d'hydrolyse par le quotient :

$$k = \frac{\text{pente de la droite } (\eta_{sp}/c) \text{ en fonction de } (\eta_{sp})}{[\eta]}$$

On obtient : Tableau T.1.7/2 (p. 1.33).

- Tableau T.1.7/1. -

	$[\eta]$ en cm^3/g		Rapport des $[\eta]$
	NaOH:0,5n	EwNN, E	E:NN,E/NaOH
Amylopectine	140 146 (143)	201 (201)	1,41
*Amidon "100" initial	320 332 (326)	456 510 (472) 452	1,45
*Amidon "120" (HCl,n,1h, 20°C)	220 218 (222) 228	326 324 (325)	1,46
*Amidon "135" (HCl,n,1h, 35°C)	164 171 (168) 168	260 262 (261)	1,55
Amidon "140" (HCl,n,1h, 40°C)	100 100 (98) 95	164 156 (160)	1,63
Amidon "150" (HCl,n,1h, 50°C)	61 63 (61) 60	98 100 (99)	1,63
Dextrine commerciale	7,2 8,2 (7,7)	12,6	1,63
Mélange 50 % Amylose et Amylopectine	146	240	1,64
Amylose (pour mémoire)			1,78

* Ces produits : Amidons "natif" ou peu hydrolysés donnent des solutions troubles dans l'hydroxyde de sodium 0,5n.

- Tableau T.1.7/2. -

	NaOH 0,5n	Ferritartrate
Amidon "100" initial	0,45	0,48
Amidon "120" (HCl,n,1h, 20°C)	0,50	0,54
Amidon "135" (HCl,n,1h, 35°C)	0,55	0,49
Amidon "140" (HCl,n,1h, 40°C)	0,44	0,48
Amidon "150" (HCl,n,1h, 50°C)	0,50	0,48
Moyennes :	0,488	0,494

Toutes les valeurs sont à multiplier par 10^{-3}.

1.8. DISCUSSION DES RESULTATS

D'après le tableau T.1.7/2, les valeurs moyennes de "k" (relation de HUGGINS) sont assez voisines : il est difficile d'affirmer que la solution de complexe de ferritartrate est un solvant meilleur que la solution d'hydroxyde de sodium 0,5n.

Toutefois, si à la rigueur on admettait cette supériorité, on pourrait interpréter les résultats du tableau T.1.7/1 de la manière suivante :

L'amylose correspond à une molécule non ramifiée, donc gonflant davantage que l'amylopectine qui correspond à une molécule fortement ramifiée.

Si le solvant (EWNN) est meilleur que (NaOH 0,5n), les rapports des gonflements Go doivent être :

$$\frac{\text{Go Amylose EWNN}}{\text{Go Amylose NaOH}} > \frac{\text{Go Amylopectine EWNN}}{\text{Go Amylopectine NaOH}}$$

ce qui se traduit par les relations :

$$\frac{\eta \text{ Amylose EWNN}}{\eta \text{ Amylose NaOH}} > \frac{\eta \text{ Amylopectine EWNN}}{\eta \text{ Amylopectine NaOH}}$$

ce qui est confirmé par les résultats du tableau T.1.7/1. p. 1.32.

Examinons maintenant les Amidons progressivement hydrolysés : par hydrolyse, les chaînes latérales sont aussi coupées et la structure des molécules tend vers celle de l'Amylose ; par conséquent, on devrait avoir :

$$\left(\frac{\eta \text{ EWNN}}{\eta \text{ NaOH}}\right)_{\text{Amidon}} \xrightarrow[\text{hydrolyse}]{\text{par}} \left(\frac{\eta \text{ EWNN}}{\eta \text{ NaOH}}\right)_{\text{amylose}}$$

ce qui est également vérifié par le tableau T.1.7/1. p. 1.32.

Si nous maintenons cette hypothèse, il pourrait être intéressant d'essayer d'évaluer l'augmentation du gonflement dans la solution (EWNN, E) par rapport au gonflement dans la solution (NaOH).

Selon la théorie de Flory et Fox (B : 141, 142, 143) on a :

$$g^{3/2} = \frac{\eta \text{ branché}}{\eta \text{ linéaire}} \quad \text{ou} \quad g = \left(\frac{\eta_b}{\eta_l}\right)^{2/3}$$

avec $$g = \frac{\overline{r_b^2}}{\overline{r_l^2}}$$

où $\sqrt{\overline{r^2}_b}$ est le rayon de gyration de la molécule branchée (rayon de gyration = moyenne géométrique des distances des éléments de la chaîne au centre de gravité de la molécule)

et $\sqrt{\overline{r^2}_l}$ est le rayon de gyration de la molécule linéaire.

Selon FLORY on a :

$$\eta = \Phi \left(\frac{\overline{r_o^2}}{M} \right)^{3/2} \cdot M^{1/2} \cdot \alpha^3$$

où Φ est une constante
M la masse moléculaire
α facteur d'expansion pour arriver au rayon effectif de la molécule, compte tenu du gonflement.

Si l'on pose $\sqrt{\overline{r^2}} = \alpha \sqrt{\overline{r_o^2}}$

on peut écrire :

$$\eta = \Phi \left(\overline{r^2} \right)^{3/2} \cdot M^{-3/2} \cdot M^{1/2} = \frac{\Phi \left(\overline{r^2} \right)^{3/2}}{M}$$

$$\frac{\eta_b}{\eta_1} = \frac{\Phi \left(\overline{r^2}_b \right)^{3/2} M^{-1}}{\Phi \left(\overline{r^2}_1 \right)^{3/2} M^{-1}} = \left(\frac{\overline{r^2}_b}{\overline{r^2}_1} \right)^{3/2} = g^{3/2}$$

L'augmentation de gonflement par passage de la NaOH au EWNN, peut être estimée par le facteur de gonflement fg

$$fg = \frac{g \text{ NaOH}}{g \text{ EWNN}} = \left(\frac{\eta_b \text{ NaOH}}{\eta_1 \text{ NaOH}} : \frac{\eta_b \text{ EWNN}}{\eta_1 \text{ EWNN}} \right)^{2/3}$$

$$fg = \left(\frac{\eta_b \text{ NaOH}}{\eta_b \text{ EWNN}} : \frac{\eta_1 \text{ NaOH}}{\eta_1 \text{ EWNN}} \right)^{2/3} = \left(\frac{1,78}{1,41} \right)^{2/3} = 1,26^{2/3} \simeq \underline{1,15}$$

Remarque :
Si on extrapole à l'Amidon, les résultats obtenus pour le polystyrène par CANTOW, MEYERHOFF et SCHULZ (B : 144) ou ZIMM et KILB (B : 145), on pourrait prendre :

$$\frac{\eta_b}{\eta_1} = g^{1/2} \qquad \text{soit} \left(\frac{\eta_b}{\eta_1} \right)^2 = g$$

on aurait :

$$fg = 1,26^2 \simeq 1,6$$

ce qui semble un peu fort, surtout si l'on considère la relation $[\eta] = K M^{0,9}$ pour l'hydroxyde de sodium où le coefficient 0,9 laisse supposer que ce solvant est déjà excellent.

Par conséquent, l'estimation du facteur de gonflement fg = 1,15 nous semble être la plus approchée.

1.9. CONCLUSIONS

Pour des besoins courants, les solutions d'hydroxyde de sodium peuvent servir à la caractérisation des Amidons par viscosimétrie.

Néanmoins, les solutions de complexe de ferritartrate de sodium permettent des mesures avec une sensibilité un peu plus grande : ce qui présente un intérêt pour suivre un début d'hydrolyse, ou pour classer des produits voisins, dérivés d'Amidon.

-o-o-o-o-o-o-o-

2- COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES EMPOIS

2.0. INTRODUCTION

L'étude du comportement rhéologique des empois concentrés se heurte d'emblée à de grosses difficultés de préparation des empois et de mesure de leurs viscosités.

En effet, le mode de formation des empois a une grande incidence sur leurs propriétés ; les solutions ou dispersions obtenues n'ont pas le caractère newtonien suivant lequel la viscosité reste constante quel que soit le gradient de vitesse appliqué.

De plus, au cours même de la formation de l'empois, pour un gradient déterminé maintenu fixe, la viscosité évolue en fonction du temps.

C'est pourquoi on peut distinguer trois catégories de travaux concernant ces problèmes :

- études de la formation des empois
- études de l'évolution de la viscosité durant la formation des empois, à caractère en général plutôt technique
- études de caractérisation rhéologique de l'empois formé dans des conditions particulières, à caractère plus scientifique.

Nous nous proposons d'examiner les travaux antérieurs suivant ce plan, en ne relevant que les points saillants utiles.

2.0.1. FORMATION DE L'EMPOIS

En dessous de la température dite "de gélatinisation", la suspension aqueuse des grains d'Amidon a l'aspect d'une dispersion laiteuse, qui sédimente rapidement, et qu'on appelle "lait d'amidon, de fécule..." ; la partie sédimentée peut présenter le phénomène de la dilatance (B : 146) ; c'est pourquoi, pour éviter des hétérogénéités par la suite, il faut agiter, lentement mais constamment, la suspension. Les phénomènes d'écoulement, de suspensions ont été particulièrement étudiés pour les farines (B : 147, 148, 149).

Lorsque la suspension de grains d'Amidon est chauffée, à partir d'une température variant de 60° à 80° C selon l'origine et la nature de l'Amidon, on assiste à un gonflement limité avec une fixation de 25 à 50 fois leur volume d'eau pour former une gelée, opalescente, élastique, que l'on appelle empois. Selon le modèle de MEYER (B : 150), le grain d'Amidon serait un édifice de molécules d'amylose et d'amylopectine assemblées en zones cristallisées, reliées par des zones amorphes et maintenues par des forces intermoléculaires importantes que CAESAR (B : 151) estime être des liaisons "hydrogène" ; l'eau, moins associée à cette température qu'à température ordinaire, peut alors pénétrer dans le réseau d'amylopectine, dissout l'amylose, puis l'amylopectine de faible D.P. Selon ULMANN (B : 21, 22, 23, 24), comme nous l'avons vu, l'amylopectine est refoulée vers l'extérieur et formerait une enveloppe, à caractère semi-perméable, au sein de laquelle la pression osmotique augmente, d'où ce gonflement énorme ; l'afflux d'eau disloquerait cette membrane en laissant échapper l'amylose dissoute, ce qui diminue la pression osmotique ; en même temps, l'enveloppe passerait en solution.

Le processus s'accompagne sans doute de la rupture et la reformation constantes de liaisons hydrogène (B : 151). Il est possible même que certaines valences principales se rompent à l'ébullition (B : 152) (par hydrolyse).

BECHTEL (B : 153), à l'aide du microscope à contraste de phase, a confirmé que l'empois était constitué de particules de tailles très variables, dispersées dans la phase aqueuse, en évolution continuelle et variable suivant l'histoire de l'Amidon et du grain. Ces données ont été confirmées par GUILBOT (B : 154) par étude au microscope électronique.

En interprétant des résultats très récents (B : 155), cet auteur a montré que chaque grain d'amidon (de céréale) pouvait donner plusieurs particules de tailles diverses, par gonflement dans l'eau chaude.

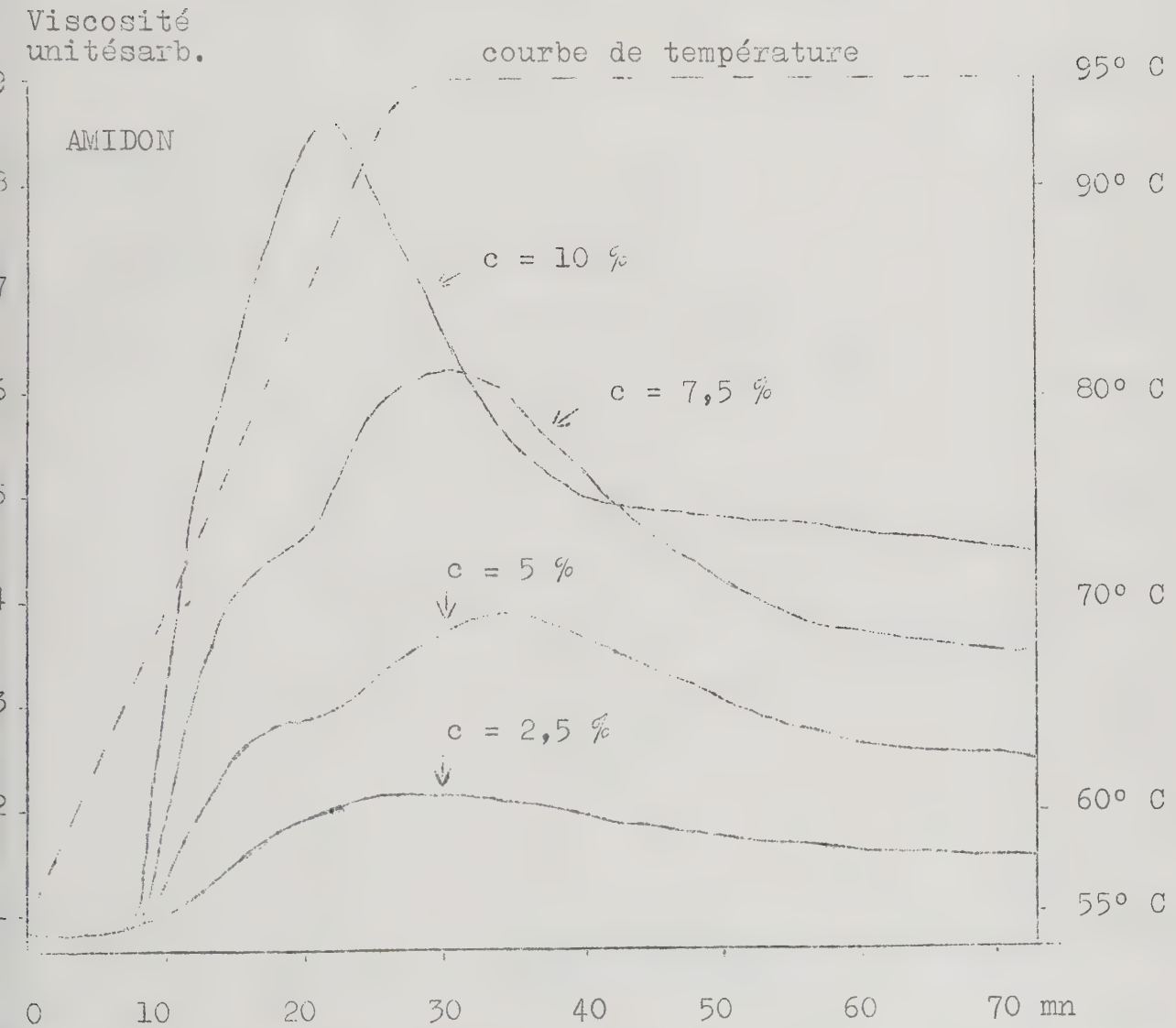
En résumé, au cours de la formation de l'empois, des particules formées à partir des grains d'amidons ou de fécules, gonflent énormément ; par suite du passage progressif en solution de produit amylacé, ces particules diminuent de volume pour se disperser plus ou moins totalement au sein de la phase aqueuse.

Cette évolution dans les dimensions des particules se traduit par un changement de viscosité. (Figure F.2.0/1. p. 2.4.). En outre, selon le mode de préparation (montée en température, maintien en température, conditions de brassage, concentration, durée de "cuisson"), on atteindra plus ou moins complètement la dispersion dans la phase aqueuse ; et si, de plus, on tient compte d'une certaine hydrolyse toujours possible, on peut s'expliquer les divergences des résultats de mesures de viscosité sur les empois. (Figure F.2.0/2. p. 2.5.).

Figure F.2.0/1.

VARIATION DE VISCOSITE
DURANT LA FORMATION DE L'EMPOIS.

Gradient de vitesse maintenu constant.
Influence de la concentration.

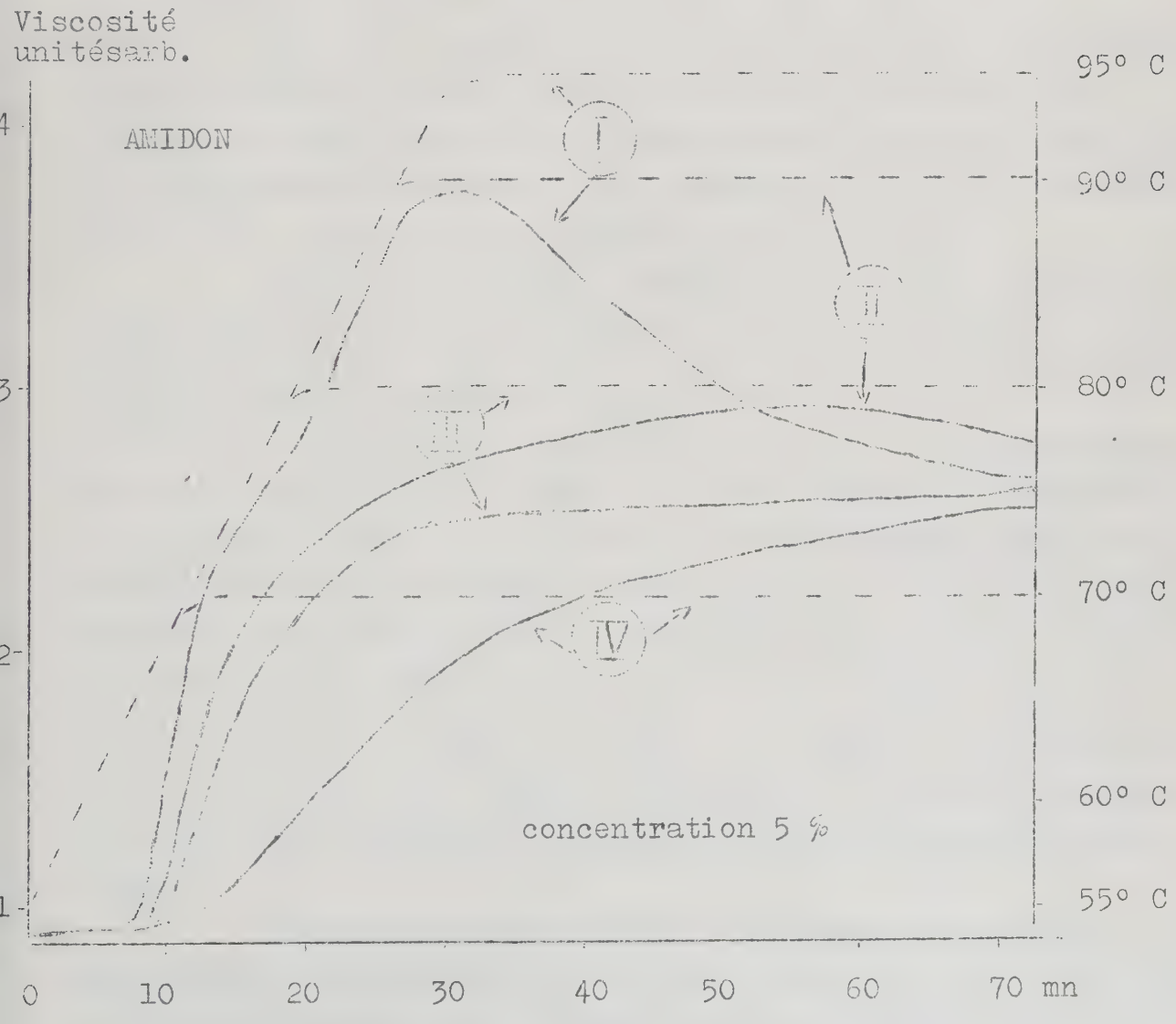


Selon les courbes enregistrées par notre appareil.

Figure F.2.0/2.

VARIATION DE VISCOSITE
DURANT LA FORMATION DE L'EMPOIS.

Gradient de vitesse maintenu constant.
Influence de la température de "cuisson"



Selon les courbes enregistrées par notre appareil.

2.0.2. EVOLUTION DE LA VISCOSITE DURANT LA FORMATION DE L'EMPOIS

De très nombreux travaux ont été effectués dans ce domaine : la variation de consistance de l'empois a servi, depuis fort longtemps, pour déterminer la température de gélatinisation (B : 156) des amidons, et même pour identifier différentes variétés d'amidon (B : 157) suivant la cinétique de la gélatinisation présentée par chacune de celles-ci, bien que ces déterminations soient sérieusement entachées d'erreur par les conditions mêmes des expériences (B : 158).

De très nombreux appareils ont été mis au point pour suivre l'évolution de la viscosité durant la formation de l'empois à partir d'un petit échantillon. Toutes les conditions de préparations rassemblées et résumées par KESLER et BECHTEL (B : 159), doivent être scrupuleusement respectées.

Parmi la multitude d'appareils proposés, un nombre assez restreint est effectivement utilisé couramment, correspondant à ceux qui réalisent la "cuisson" et la mesure de la viscosité plus ou moins automatiquement.

L'amylographe Brabender (B : 150), le viscosigraphe du Veézel Institute (B : 160), le Corn Industries Viscometer (B : 161) sont des viscosimètres à enregistrement comportant essentiellement un récipient dans lequel s'effectue la cuisson dans des conditions standard bien contrôlées, sous une agitation constante ; la viscosité est mesurée par résistance offerte par l'empois à l'agitation d'une pale ou d'un système brasseur, d'ailleurs plus ou moins efficace. La montée en température en fonction du temps est presque linéaire et le maintien en température est assuré par l'opérateur ou par régulation automatique.

D'importantes études ont été conduites à l'aide de ces instruments ; c'est ainsi que la variation enregistrée de la viscosité, en liaison avec l'évolution du gonflement des particules, se traduit par une courbe (Figures F. 2.0/1 - F. 2.0/2, p. 2.4.

et p.2.5) avec un maximum plus ou moins aigu suivant l'amidon et les conditions de formation de l'empois.

ANKERS et GEDDES (B : 162), puis HOFSTEE (B : 163), ont montré qu'aussi bien pour les amidons de blé, de maïs que pour la fécule de pomme de terre, le logarithme du maximum (Vm) atteint par la courbe de viscosité en fonction du temps est proportionnel au logarithme de la concentration c , toutes autres choses étant maintenues égales par ailleurs ; on aurait la relation :

$$\log V_{max} = \log k + b \log c \quad \text{ou} \quad V_{max} = kc^b$$

où k et b sont des constantes pour chaque produit examiné.

HOFSTEE montre en outre que la viscosité "finale" de l'empois, après 30 mn de cuisson dans le viscosigraphe, est proportionnelle à la concentration.

Pour une étude sur les dextrines, CAESAR (B : 164) a représenté les logarithmes des viscosités en fonction de la concentration et, dans certains cas, a obtenu des droites (British Gum) ; toutefois, il ne donne pas de précision sur la méthode de mesure de la viscosité.

Enfin, CAESAR a également étudié l'influence de la température. Seuls les produits très transformés (dextrine jaune) donnent une relation linéaire entre le logarithme de la viscosité et l'inverse de la température absolue T. Si l'on suit EYRING (B : 165) on a :

$$\eta = B \cdot e^{E/RT}$$

où B = constante
η = viscosité cinématique
E = énergie calorifique d'activation de l'écoulement visqueux.

Or E est indépendant de la température pour les liquides à molécules non associées ; par suite, seuls les produits hautement transformés correspondent à ce cas. Pour les autres produits,

la tendance à l'association varie avec la température ; quand elle augmente, le nombre de liaisons à rompre (ou de barrières de potentiel à franchir) diminue et, par conséquent, la viscosité décroît.

2.0.3. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE

Il est remarquable de noter qu'il n'existe que peu de travaux concernant la caractérisation rhéologique (viscosités à différents gradients de vitesse ou à différentes tensions de cisaillement) pendant la formation des empois.

Par contre, des études très sérieuses ont été effectuées par l'école anglaise sur des empois stabilisés.

En 1913 déjà, HATSCHEK (B : 166, 167), à l'aide d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux du type Couette, avait montré que la viscosité d'empois refroidis présentait une variation en fonction de la vitesse de rotation et également en fonction de l'histoire et du type de brassage auquel l'empois a été soumis.

Mais FARROW et LOWE (B : 168) ont, les premiers, étudié rationnellement l'écoulement d'empois (concentration: 1 à 5,24%) à travers des capillaires sous différentes pressions pour obtenir des gradients de vitesse variés, et à la température de 90° C (température maximale obtenue avec les thermostats de l'époque). La suspension d'amidon a été chauffée à 100° C en 10 mn par un courant de vapeur sèche, et le brassage assuré par barbottage de vapeur a été continué pendant deux heures.

Pour caractériser le comportement rhéologique des amidons, indépendamment du capillaire utilisé, ils sont arrivés à la relation suivante :

$$\log \frac{V}{t} = N \log P + b \quad \text{ou} \quad \frac{V}{t} = K P^N$$

où $\frac{V}{t}$ = Volume écoulé dans le temps t, donc le débit (cm^3/s)

N, b, K sont des constantes valables pour un empois d'un amidon déterminé à une concentration donnée,

P = pression exprimée en colonne d'eau (cm) tenant compte de la correction de HAGENBACH p_k (énergie cinétique) avec, selon BINGHAM (B : 169), m = 1,12 :

$$P = p - p_k$$

p étant mesuré directement et $p_k = \frac{m \rho V^2}{\pi^2 . g . R^4 t^2}$

où R le rayon du capillaire, ρ le poids spécifique pris égal à 1 pour toutes les concentrations (!).

Plus tard, ces auteurs (B : 168) ont préparé des empois en présence de méthanal (formol) pour les stabiliser et ont étudié les viscosités à froid (20° C). Ils ont établi empiriquement la relation

$$F^N = \bar{\eta} \frac{dv}{dx}$$

où $\bar{\eta}$ est la "viscosité apparente"

F = force de cisaillement $\left(= \frac{P . \pi R^2}{2 \pi R^2} \right)$

$\frac{dv}{dx}$ = le gradient de vitesse

N et $\bar{\eta}$ des constantes du liquide.

Ces auteurs ont calculé le gradient de vitesse à la paroi du tube pour les viscosimètres capillaires :

$$\frac{dv}{dx} = \frac{V}{t} \left(\frac{N + 3}{\pi r^3} \right)$$

et à la paroi du cylindre intérieur pour les viscosimètres à cylindres coaxiaux (Couette). Ce gradient devient :

$$\frac{dv}{dx} = 2 N w \left(\frac{R_2^{2N}}{R_2^{2N} - R_1^{2N}} \right)$$

où N est la même constante que précédemment,
w la vitesse angulaire du cylindre extérieur
R_2 et R_1 les rayons des cylindres extérieurs et intérieurs.

Ils déduisent les valeurs de N et de η ("viscosité apparente") d'une représentation doublement logarithmique.

Mais les valeurs trouvées avec les deux types d'appareils (capillaire et cylindres coaxiaux) ne concordent que pour les concentrations relativement faibles (1 %, parfois 2 %), et divergent fortement si l'on augmente les concentrations (3 à 6%)

Par la suite, RICHARDSON et WAITE (B : 170) ont étudié différents comportements d'empois en présence d'acide, de sels, d'alcalis. Ils ont mesuré la viscosité à l'aide d'un viscosimètre à capillaire, en fixant la contrainte de cisaillement T à 100 dyn/cm^2 (log T = 2).

Enfin, HIGGINBOTHAM (B : 171) a comparé les résultats obtenus avec son consistosimètre-cuiseur de laboratoire et ceux obtenus avec un viscosimètre à cylindres coaxiaux, aux gradients de vitesse de $1s^{-1}$ et de $10s^{-1}$, sur des empois de tapioca, de 3 à 20 % de concentration. En même temps, il indique la correspondance entre la "consistance" (déterminée par mesure du couple nécessaire pour agiter l'empois) et le logarithme de la viscosité apparente η selon FARROW, pour une contrainte de cisaillement de 100 dyn/cm^2 ; cette correspondance est établie sur 49 différents empois, sans toutefois préciser la concentration ; la valeur de N varie de 1 à 1,31.

De tous ces travaux il ressort que le comportement rhéologique est d'autant plus complexe que les concentrations des empois sont plus élevées. De plus, on ne peut pas mettre en évidence une contrainte seuil, telle qu'elle est postulée par BINGHAM (B : 168) pour les fluides plastiques, bien que certains auteurs (B : 172) aient essayé de définir une plasticité des empois d'amidon en effectuant des mesures au viscosimètre à capillaire.

Si l'on reprend les travaux de FARROW, on a

$\tau = \eta D$ où η a été appelé "viscosité apparente".

Selon les définitions acceptées actuellement (B: 146), la "viscosité apparente" correspond au rapport

$$\eta_{app} = \frac{\tau}{D}$$

Elle est "apparente" parce qu'elle est différente pour chaque gradient de vitesse.

La relation de FARROW peut s'écrire aussi

$$D = \tau^a \cdot k$$

$$\frac{\tau}{D} = \eta_{app} = \frac{1}{k} \tau^{(a-1)} = K \tau^{1-a}$$

Nous reviendrons plus loin sur cette relation.

En fait, l'étude rhéologique des empois comprend deux problèmes :

1) réaliser un empois "stable" dans ses propriétés

2) mesurer les tensions de cisaillement en fonction des gradients de vitesse appliqués (ou inversement).

2.1. FORMATION ("cuisson") DE L'EMPOIS

Nous avons vu que FARROW (B : 168) a cherché à stabiliser les empois par addition de méthanal, au risque de réaliser certains pontages, pour pouvoir faire ses mesures à froid. HOLLÓ (B : 173) propose de dégraisser l'amidon de maïs pour préparer des empois stables dans le temps, du point de vue viscosité. ERLANDER et FRENCH (B : 174) dispersent les grains d'Amidon dans des solutions 6 à 8 m de bromure de lithium à l'ébullition pour pouvoir étudier les solutions : il n'y aurait pas de dégradation apparente.

Toutefois, tous ces traitements risquent de changer les caractéristiques qu'auraient les empois dans l'eau pure. Aussi, avons-nous préféré mettre au point un mode de préparation standard, sans addition de corps étranger, à l'aide d'un appareil spécialement conçu.

Il comprend essentiellement (Figure F.2.1/1 p. 2.13.) :

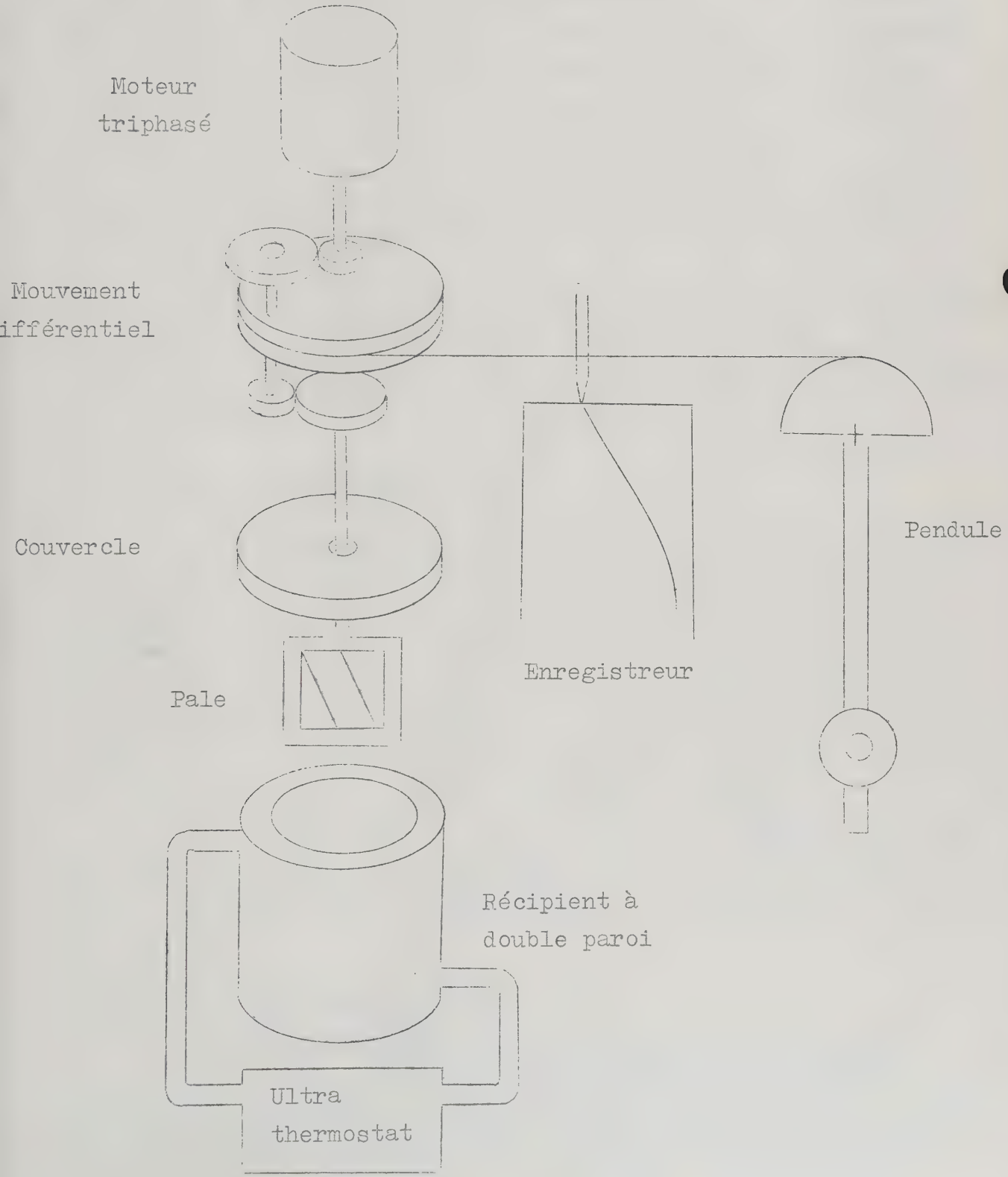
- un récipient à double paroi de 400 cm^3 de capacité, avec
- un couvercle réduisant l'évaporation,
- une pale de profil spécial pour assurer un brassage de toute la masse de colle sans provoquer de "découpage" au sein de la colle ; cette pale est couplée, par l'intermédiaire d'un mouvement différentiel, à un moteur triphasé à vitesse constante qui entraîne la pale à 180 t/mn ; la cage du différentiel est reliée à un pendule dont le déplacement entraîne un stylet permettant l'enregistrement de la viscosité, comme le montrent, par exemple, les figures F 2.0/1 p. 2.4. et F. 2.0/2 p. 2.5.

La montée en température est assurée par un ultrathermostat couplé au récipient à double paroi. Elle est réalisée à l'aide d'un micromoteur commandant la rotation de l'aimant d'un thermomètre à contact.

Un système de commande électrique permet la montée en température à l'allure de 1,5° C par minute jusqu'à 95° C et le maintien pendant 30 minutes à cette température.

CUISEUR AUTOMATIQUE

Schéma de principe



Pour permettre l'échange, le fluide de chauffage se trouve à une température de 2° C au-dessus de celle du liquide à chauffer. Pour fixer la température à 95° C, le liquide du thermostat est ramené à 95° C et maintenu pendant 30 minutes, voire 45 minutes, à cette température; une sonnerie avertit quand ce temps est écoulé. (Voir figure F. 2.1/2 p. 2.15. : schéma de commande électrique de l'automatisation).

On peut vérifier par l'enregistreur que la viscosité atteint sensiblement un palier : l'empois est prêt pour la caractérisation rhéologique.

La reproductibilité de la préparation peut être aisément contrôlée par les courbes de viscosité obtenues : elles doivent être superposables. Nous disposons ainsi d'un bon outil pour la préparation standard d'un empois.

2.2. ETUDE RHEOLOGIQUE

Les viscosimètres capillaires peuvent être tentants à cause de leur simplicité. Mais les mesures ne peuvent être réalisées à la continue, et, pour chacune d'elles, il faut effectuer une manoeuvre qui peut facilement durer plusieurs minutes. Un temps assez long peut s'écouler avant d'avoir la série de mesures correspondant à la gamme de tensions de cisaillements, voire de gradients de vitesse désirés. Aussi, du début à la fin des mesures, l'empois peut avoir évolué.

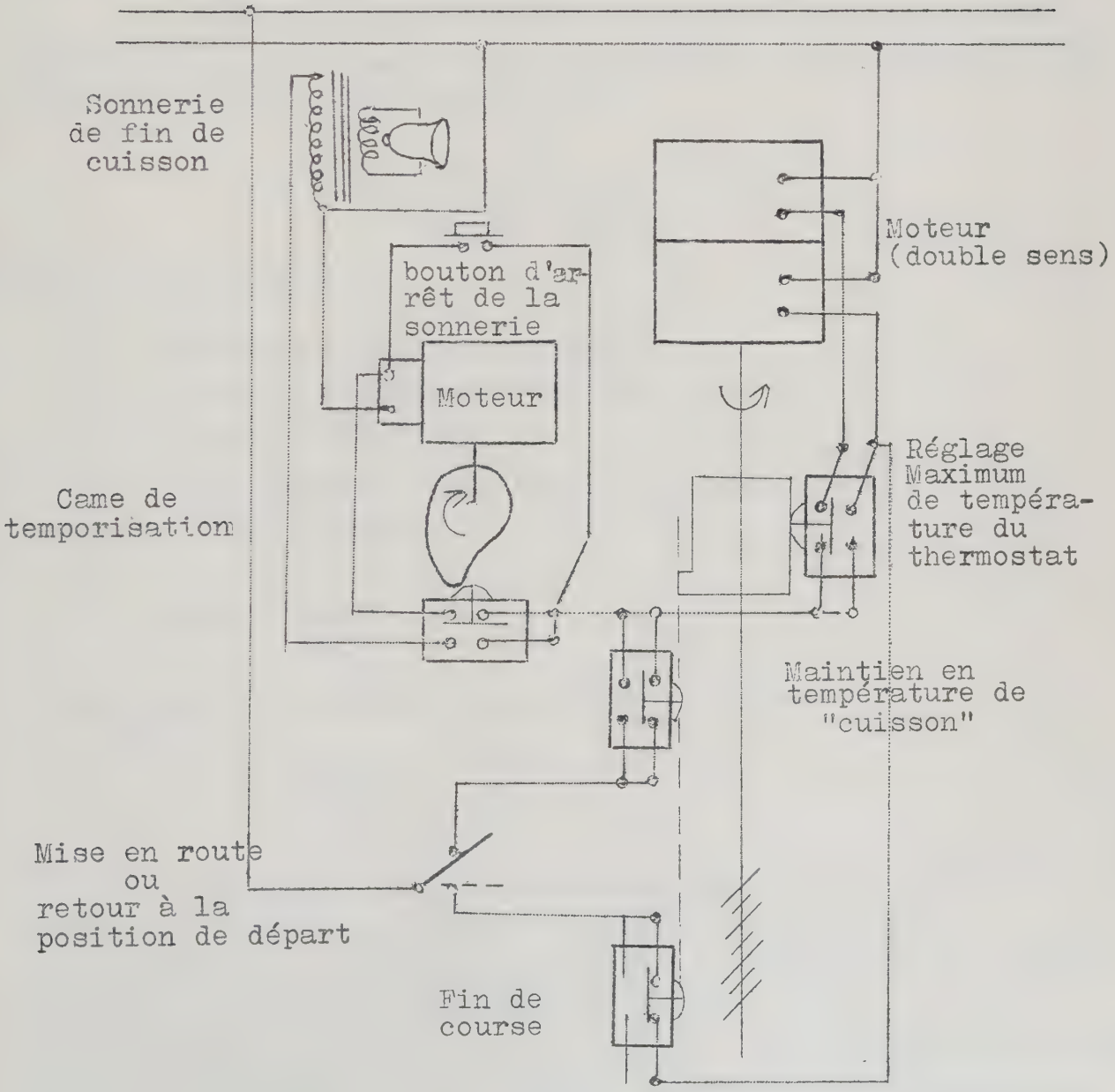
C'est pourquoi, il semble plus intéressant d'opérer avec des viscosimètres rotationnels dont certains modèles permettent de passer quasi instantanément d'un gradient de vitesse à un autre.

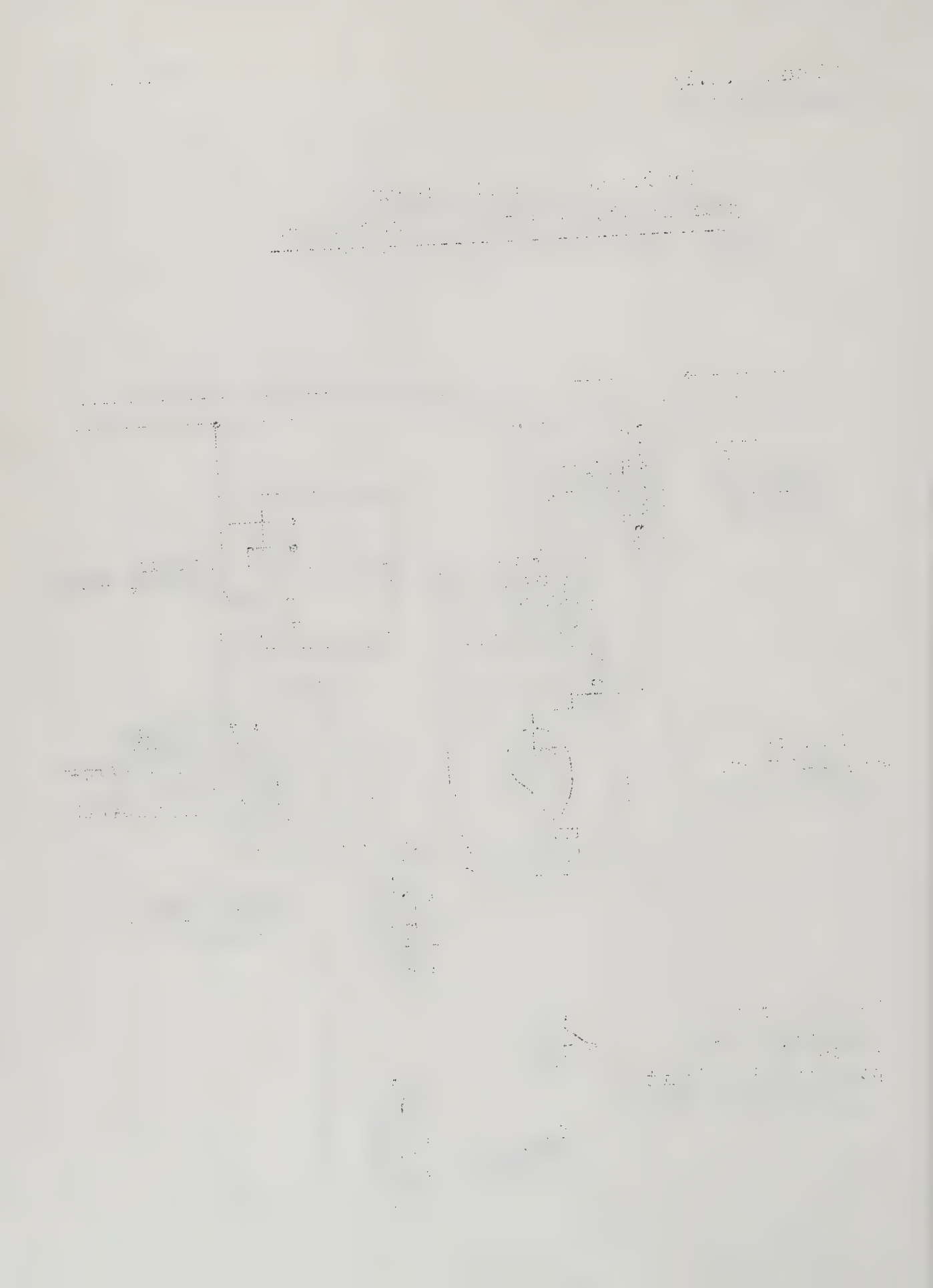
2.2.1. REVUE DE L'APPAREILLAGE

Avec les liquides non newtoniens (dits "anormaux"), les mesures de viscosité deviennent plus délicates. Dans la zone de mesure, le gradient de vitesse variera d'une couche à l'autre et, avec lui, la viscosité et la tension de cisaillement.

Figure F.2.1/2

Schéma de commande électrique
pour l'automatisation de la cuisson





Aussi faut-il bien connaître les caractéristiques des appareils utilisés pour pouvoir faire des mesures convenables.

Mac KENNELL (B : 175) a fait une revue critique des différents types de viscosimètres rotationnels. En fait, on peut distinguer les instruments à cylindres coaxiaux et ceux à cône.

2.2.1.1. Cylindres coaxiaux :

Dans ces appareils, le gradient de vitesse D correspondant à un point dans l'entrefer situé à une distance r de l'axe de rotation, est donné par :

$$D = \frac{2\Omega}{r^2\left(\frac{1}{R_i^2} - \frac{1}{R_e^2}\right)} = \frac{k}{r^2}$$

où $R_e > r > R_i$

R_e rayon du cylindre extérieur,
R_i rayon du cylindre intérieur,
Ω vitesse angulaire.

Le gradient varie suivant la position de r par rapport à l'axe depuis :

$$D_{max.} = \frac{k}{R_i^2} \quad \text{à} \quad D_{min.} = \frac{k}{R_e^2}$$

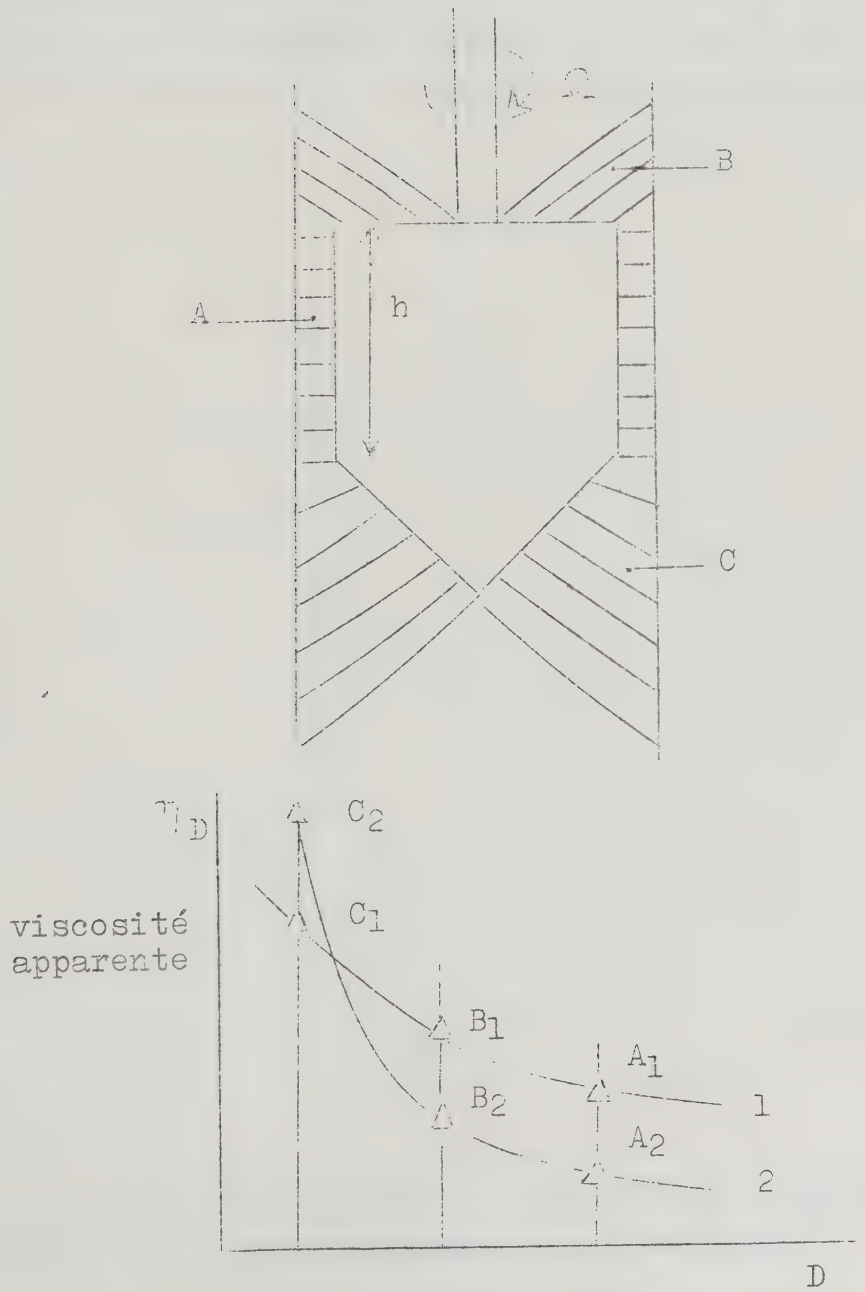
ce qui amène un rapport des gradients extrêmes :

$$\frac{D_{max.}}{D_{min.}} = \frac{R_e^2}{R_i^2} = \left(\frac{R_e}{R_i}\right)^2$$

En outre, comme l'a montré McKENNELL (B : 175), il faut tenir compte des effets "de bout" (end effects) : aux extrémités du cylindre intérieur, les gradients de vitesse peuvent changer comme le montre la figure F.2.2/1 p. 2.17. Comme la mesure pratique de la tension de cisaillement correspond à l'intégrale des contraintes résultantes des différents

Figure F.2.2/1

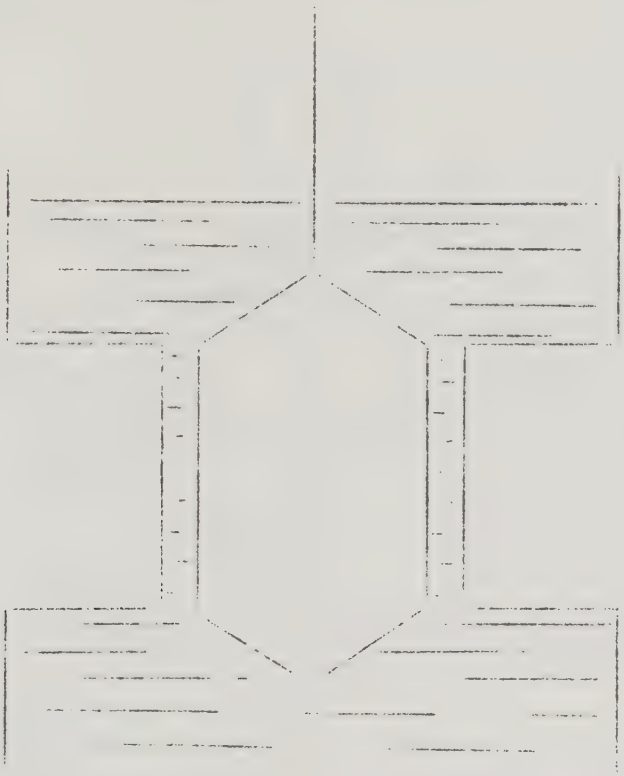
"End Effects"
selon Mc Kennell



gradients de vitesse, l'erreur peut être considérable quant il s'agit de mesurer les liquides non-newtoniens.

Pour réduire ces causes d'erreur, il faut donc tendre vers un rapport $\frac{R_i}{R_e}$ voisin de 1(0,90 à 0,96).

Signalons à ce sujet que certains auteurs (B : 176), non seulement utilisent un entrefer étroit, mais aussi augmentent le diamètre du cylindre extérieur au niveau des extrémités du cylindre intérieur pour réduire les effets de bout.

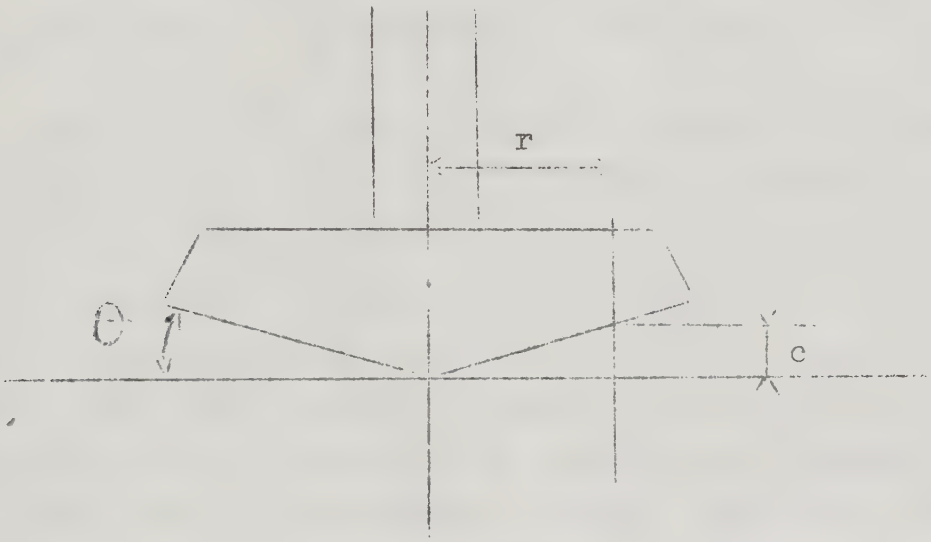


D'autres constructeurs évident le fond du cylindre plongeur pour avoir un coussin d'air en bout.

2.2.1.2. Cône et plan

Pour éviter les erreurs dues à l'effet de bout, on peut essayer de corriger les variations de gradients de vitesse aux extrémités par une modification de la forme de celles-ci. C'est ce que MOONEY et EWART (B : 177) ont réalisé en ajustant des cônes aux cylindres.

HIGGINBOTHAM (B : 178) a construit un viscosimètre comprenant une surface plane au-dessus de laquelle tourne la pointe d'un cône ; dans l'entrefer très petit (l'angle formé par le cône et la surface plane correspond à 3° ou moins) on a :



$$D = \frac{\Omega\, r}{c}$$

et pour θ rad petit :

$$D = \frac{\Omega}{\theta}\ \frac{\text{rad/s}}{\text{rad}}$$

où Ω est la vitesse angulaire de rotation.

L'idée de HIGGINBOTHAM a été reprise par d'autres (par exemple: B 179, 180, 181, 182) et a donné lieu à des réalisations d'appareils commercialisés.

Ces instruments sont destinés à la mesure de viscosité de pâtes d'impression, de peintures, encres d'imprimerie ou de

polymères en fusion.

Par contre, pour les études sur empois d'Amidon, les appareils à cylindres coaxiaux sont le plus souvent utilisés.

2.2.2. APPAREIL A NOTRE DISPOSITION

Nous disposons d'un appareil Rheomat 15 selon Epprecht de la firme CONTRAVES (Suisse). Cet instrument comprend :

- un générateur indépendant de la fréquence d'alimentation, qui produit les fréquences stabilisées de 28,3 - 38,0 - 50,0 - 66,7 - 88,0 t/s.
- une tête contenant un moteur synchrone alimenté par le générateur et une boîte à trois vitesses commandée électromagnétiquement depuis le générateur, ce qui donne 15 vitesses disponibles. Le moteur et la boîte forment un bloc suspendu à un fil de torsion entraînant une aiguille dont le déplacement maximal correspond à un couple de 40 cm.g ; cette tête est équipée d'un frein servant à amortir rapidement les oscillations engendrées par un changement de gradient de vitesse.
- une série de systèmes de mesure constituée d'un jeu de 4 cylindres extérieurs de dimensions variables, en liaison avec une gamme de 5 plongeurs à corps cylindriques et extrémités coniques.

Cet ensemble permet de couvrir un domaine de gradients de vitesse allant de 1,2 s^{-1} à 700 s^{-1}.

2.3. MESURES RHEOLOGIQUES

2.3.1. PREMIERS ESSAIS

Nous avons tout d'abord admis à priori que l'empois était stabilisé quand la courbe de viscosité enregistrée par notre "cuiseur-viscosigraphe" avait atteint apparemment un palier.

Puis, nous avons transvasé une prise de l'empois préparé dans un cylindre de mesure du rhéomètre pour déterminer les caractéristiques rhéologiques de cet empois.

Les conditions pratiques de ces mesures ont été les suivantes :

Nous avons réalisé la "cuisson" de l'empois par une montée en température de 1,5° C/mn et un maintien à 95° C jusqu'au palier de viscosité.

Une partie de l'empois préparé a été transvasée dans un cylindre de mesure, lui-même plongé dans un bain thermostatique réglé à 70° C $\pm$ 0,02° C pendant les mesures. Le gradient de vitesse de 195,7 s^{-1} a été appliqué en attendant l'équilibre de température qui s'effectue en 12 à 20 mn.

Tandis que les courbes de viscosité obtenues par le cuiseur-viscosigraphe ont été bien superposables, les résultats des mesures au rhéomètre n'ont guère été reproductibles.

En observant de plus près, nous avons pu constater que l'empois versé dans le cylindre devenait un peu opalescent parce que ce dernier était nettement plus froid, bien que préchauffé par trempage dans le bain thermostaté ; mais le cylindre mouillé (extérieurement) se refroidissait entre le moment où il était sorti de l'ambiance thermostatée et celui où il recevait l'empois ; comme la température de ce cylindre était descendue en dessous de 50° C, une certaine rétrogradation a pu avoir lieu, ce qui peut expliquer et l'opalescence et la non reproductibilité des essais rhéologiques. C'est pourquoi, nous avons ensuite systématiquement préchauffé les cylindres extérieurs et les

plongeurs à l'étuve, à sec donc, et à une température intermédiaire entre celle de l'empois (95° C) et celle de la mesure rhéologique (70° C), soit 80-85° C.

De plus, pour réduire l'évaporation possible, nous avons confectionné un couvercle avec une faible ouverture centrale (ϕ = 6 mm). Des contrôles par pesées ont montré que cette évaporation était inférieure à 1 %, même après 1 heure de marche sur le rhéomètre.

Nous avons maintenu la température de mesure à 70° C puisqu'elle correspond aux conditions d'emploi et aussi aux prescriptions de contrôle en usage dans l'industrie de l'Amidon.

La stabilisation en température est atteinte en 5 mn, voire 8 mn, en appliquant des gradients même faibles.

Les mesures rhéologiques sont, dans ces conditions, bien reproductibles.

2.3.2. ETUDE DE L'ALLURE DE LA VISCOSITE EN FONCTION DES GRADIENTS DE VITESSE APPLIQUES

Nous avons alors préparé une soixantaine d'empois à base de :

- fécules de pomme de terre,
- amidon de maïs
- fécule de manioc
- dextrines commerciales

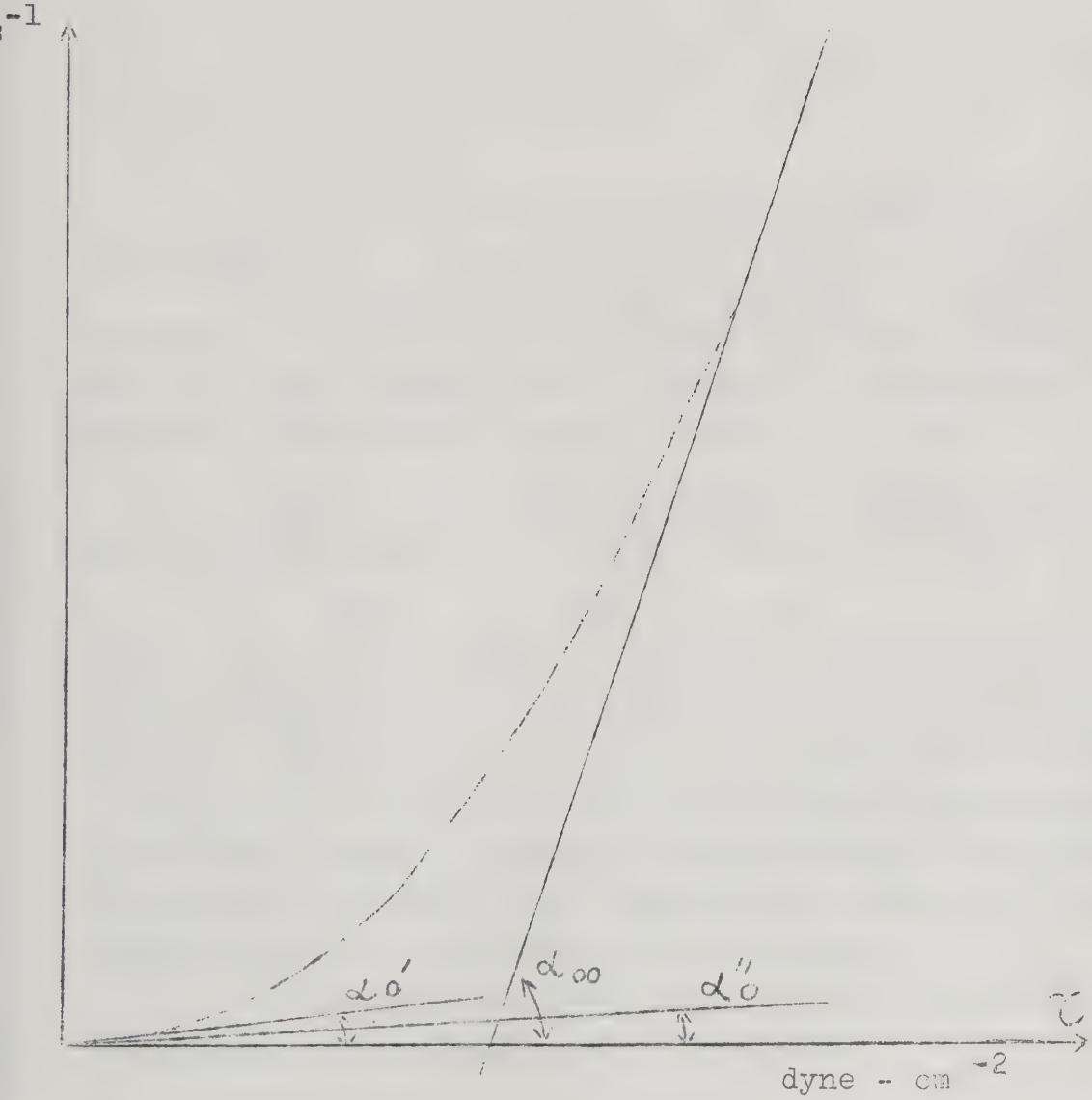
aux concentrations de 2,8 - 5 et 9 % (matières sèches) suivant la série de RENARD R 20/5 (2,8 ... 9) (B : 183) et parfois à d'autres concentrations encore.

Si nous traçons, suivant l'usage courant, les courbes de gradients de vitesse D en fonction de la tension de cisaillement τ, on obtient, dans tous les cas, l'allure exponentielle caractéristique des liquides dits "pseudo plastiques". (Figure F.2.3/1 p. 2.23.)

Figure F.2.3/1.

AMIDONS : allure de diagramme

D en fonction τ



Il est à noter qu'il est coutume de décrire le comportement rhéologique des empois d'amidon par :

1) la "viscosité initiale" η_o définie par la cotangente de l'angle α_o que forme, avec l'axe des abscisses, la tangente à l'origine de la courbe représentative des gradients de vitesse en fonction de la tension de cisaillement,

2) la "viscosité finale" η_∞ définie par la cotangente de l'angle α_∞ que forme, avec l'axe des abscisses, la tangente à la courbe pour les gradients de vitesse élevés, la courbe tendant, pour ces gradients élevés, vers une droite (Figure F.2.3/1. p. 2.23.).

S'il est relativement aisé de tracer α_∞, par contre il est illusoire d'atteindre une estimation satisfaisante de η_o.

Si on passe en échelle doublement logarithmique, on retrouve les allures qu'avait déjà rapportées FARROW (B : 168) sur des empois stabilisés au méthanal : pratiquement on a affaire à des droites (Figure F.2.3/2. p. 2.25.).

Donc, d'une façon générale, le comportement rhéologique des Amidons peut être décrit par les droites

$$\log D = a' \log \tau + b'$$

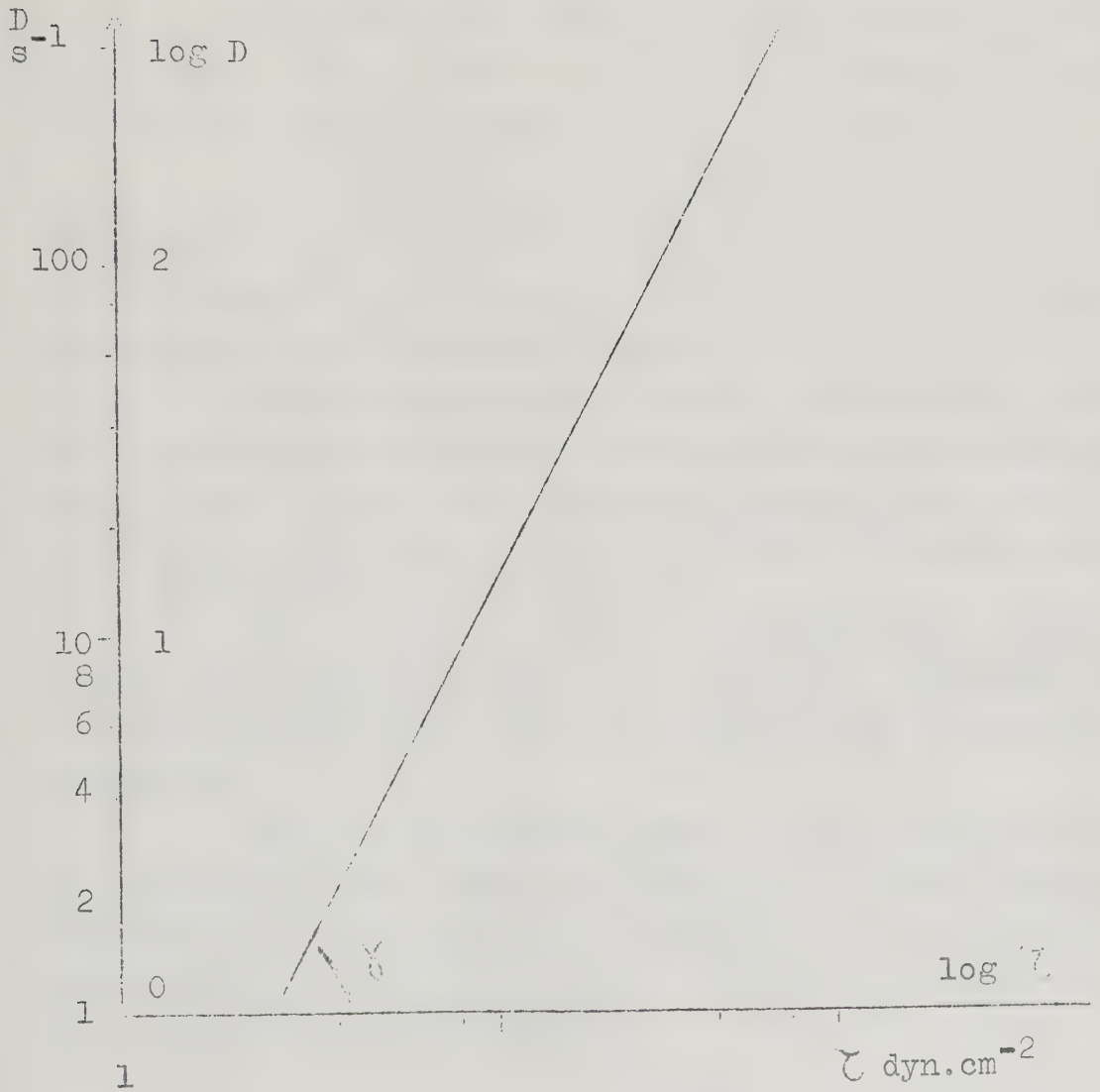
comme l'avait fait FARROW. Toutefois, il est à noter que cet auteur faisait varier la pression appliquée sur le liquide dans les capillaires et mesurait les gradients de vitesse pour en déduire la valeur de viscosité ; tandis qu'actuellement, la plupart des mesures se font en faisant varier les gradients de vitesse et l'on mesure les tensions de cisaillement créées par l'application de ces gradients de vitesse.

Il nous semble donc plus rationnel d'inverser les coordonnées et de donner, par conséquent,

Figure F. 2.3/2.

AMIDONS : allure de diagramme

log D en fonction de log τ



$$\log \tau = a \log D + \log K$$

d'où $\tau = D^a \cdot K$ et d'où $\eta = \frac{\tau}{D} = K \cdot D^{a-1}$

$$\boxed{\eta = \frac{K}{D^{1-a}}}$$

Cette relation inclut le comportement des liquides newtoniens ; dans ce cas a = 1, c'est-à-dire que dans les coordonnées logarithmiques la pente sera égale à 1.

Par conséquent, cette relation définit les liquides newtoniens et "newtoniens généralisés" (ou "newtoniens non-linéaires") selon REINER (3 : 184) caractérisés par une tension de cisaillement pour n'importe quel gradient de vitesse ; nous reviendrons plus loin sur ce point.

Cette relation étant admise, on voit que le comportement rhéologique des empois d'Amidon peut être théoriquement établi par la mesure des tensions correspondant à deux gradients de vitesse. Pratiquement, on en choisira trois ou quatre par souci de précision et de contrôle.

Ceci permet, en outre, d'effectuer les mesures rhéologiques très rapidement avec notre appareil permettant d'amortir les oscillations créées par le changement de gradients de vitesse imposés.

De plus, en opérant ainsi, il est possible de vérifier la "perfection" des empois en tant que liquides "newtoniens généralisés", c'est-à-dire de contrôler si les solutions se "souviennent de leur histoire", (comme le dit KEPES -B : 185-), même celle d'un passé récent.

2.3.3. CONTROLE DE LA "PERFECTION" DES EMPOIS ...

Nous avons donc entrepris une nouvelle série de mesures en travaillant dans les conditions suivantes :

L'empois est préparé par "cuisson" à 95° C pendant 45 minutes avant d'être transvasé dans le système de mesure rhéologique préchauffé à 80-85° C en étuve.

La mesure rhéologique est effectuée à 70° C après stabilisation thermique avec rotation à vitesse faible (D = 2,7 à 3,1 s^{-1} selon le système de mesure employé) correspondant à

$\tau_{1,6} < 10$ dyn cm^{-2} pour la conc. de 1,6 %

et $\tau_{9} < 40$ dyn cm^{-2} pour la conc. de 9 %.

Après une série de mesures effectuées à quelques gradients de vitesse, la rotation du cylindre est maintenue à vitesse élevée pendant un certain laps de temps (5 à 25 mn) après quoi la tension de cisaillement est mesurée.

Enfin, pour contrôle, on vérifie qu'après repos (5 à 15 mn) on retrouve les mêmes valeurs de tension de cisaillement qu'à la première série de mesure :

- Résultats obtenus sur l'Amidon "100" -
(caractérisé dans la partie 1 de ce travail, voir p.1.32)

Concentration 1,6 % (mat.sèches)				
D en s^{-1}	9,67	32,9	111	196
τ dyn.cm^{-2}	22,8	47,8	96	133,2

La tension de cisaillement augmente avec le maintien au gradient de 196 s^{-1} pour se stabiliser après 5 mn vers 135 dyn. cm^{-2}.

Après un repos de 6 mn, pour le gradient de 196 s on retrouve la valeur de 133,2 dyn. cm^{-2}.

Concentration 2,8 % (mat.sèches)				
D en s^{-1}	9,67	32,9	111	196
τ dyn.cm^{-2}	61	117,5	225	311

En maintenant D à 196 s^{-1}, τ augmente pour se stabiliser vers 316 dyn.cm^{-2}. Après repos, on retrouve 312 dyn.cm^{-2}.

Concentration 5 % (mat.sèches)			
D en s^{-1}	5,5	18,7	62,9
τ dyn.cm^{-2}	106	202	385

Au gradient D = 62,9 s^{-1} maintenu, la tension de cisaillement se stabilise vers 390 dyn.cm^{-2} pour revenir, après repos, à 385 dyn.cm^{-2}.

Concentration 9 % (mat.sèches)				
D en s^{-1}	3,84	13,12	44	137
τ dyn.cm^{-2}	328	620	1160	2100

En maintenant le gradient à 137 s^{-1}, la tension de cisaillement augmente continuellement; même après 25 mn elle n'est pas stabilisée (elle atteint alors plus de 2200 dyn.cm^{-2}).

Si on arrête la rotation, la "relaxation" s'effectue presqu'aussi lentement, et même, τ tend vers des valeurs plus faibles qu'à la première mesure (2080 dyn.cm^{-2} au lieu de 2100 dyn.cm^{-2}). Nous reprendrons ce dernier aspect à la discussion au paragraphe 2.4.3. p. 2.36). Quant au phénomène de la "relaxation", il démontre que l'empois d'Amidon présente une "mémoire de son histoire" plus ou moins rapidement fugace selon la concentration en matières sèches. Il est évident que si on travaille avec des gradients nettement plus élevés, on arrive à des différences beaucoup plus marquées.

On peut expliquer ce phénomène par un changement de structure des macromolécules dispersées : sous l'effet du gradient de vitesse élevé, elles sont soumises, en fonction du temps, à un certain dépliement, donc se déforment dans le sens d'un allongement, ce qui correspond à une augmentation de viscosité, comme l'a montré KUHN (B : 186). Bien que beaucoup moins probable, on pourrait également admettre que l'association éventuelle des molécules diminue, ce qui correspond également à une augmentation de viscosité (B : 186).

Notons que ce dernier "effet de structure" se superpose à celui de la "viscosité de structure" telle que l'avait conçue OSTWALD dès 1927 (B : 184). Il admet que le liquide a une structure de complexité maximale au repos et, sous l'effet d'efforts croissants (ou de gradients croissants), la structure se simplifie et la fluidité augmente ... Mais on peut également expliquer la diminution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse appliqué, par une meilleure orientation ou une amorce de parallélisation des molécules (pelotonnées, mais tout de même de formes allongées) en rapport avec l'intensité de cisaillement ; l'écoulement en sera plus aisé et, par conséquent, la viscosité sera diminuée.

Ce que nous avons appelé "effet de structure" n'intervient qu'avec le facteur temps.

2.3.4. VARIATIONS DE LA VISCOSITE

2.3.4.1. En fonction de la concentration

Si nous reprenons les valeurs expérimentales du paragraphe précédent, pour tracer les graphiques :

$$\log \tau = a \log D + \log K$$

d'après $\frac{\tau}{D} = \eta = KD^{a-1}$

on peut donc définir η en fonction de D : il suffit de déterminer A et K graphiquement. (Figure F.2.3/3 p. 2.31).

Les résultats pratiques ressortent à :

Conc.	"K"	a	a-1	η
1,6 %	5,8	0,58	- 0,42	$5,8.D^{-0,42}$
2,8 %	16,8	0,54	- 0,46	$16,8.D^{-0,46}$
5 %	42,5	0,53	- 0,47	$42,5.D^{-0,47}$
9 %	158	0,52	- 0,48	$158.D^{-0,48}$

Plus la concentration est élevée, plus la pente "a" des droites est faible, mais plus la viscosité croît, ce qui est logique.

2.3.4.2. En fonction de l'hydrolyse de l'Amidon

Utilisons la gamme de produits amylacés 100, 120, 135, 140, 150, progressivement hydrolysés selon la partie 1.2.1. p. 1.16 et caractérisés en 1.7 p. 1.32 et 1.33. Pour accuser les différences, nous effectuons les mesures sur des solutions à 10 % de matières sèches.

Le tableau T.2.3/1 p.2.32 rassemble les résultats des mesures effectuées au Rhéomètre ainsi que les valeurs de a et K établies d'après la figure F.2.3/4 p. 2.33.

Figure F 2.3/3.

AMIDON 100 : EMPOIS

Comportement réhologique en fonction de la concentration

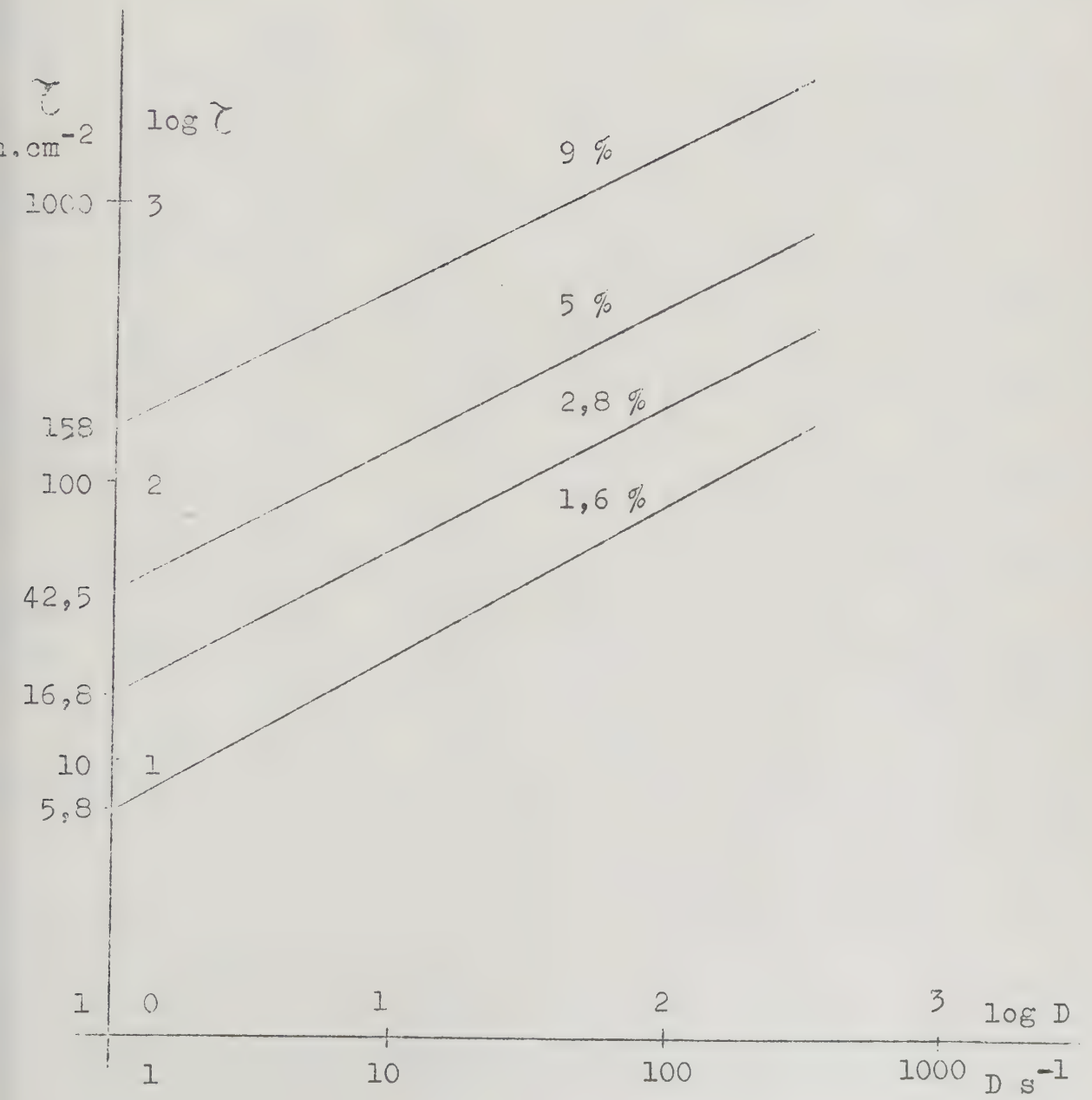


Tableau T.2.3/1.

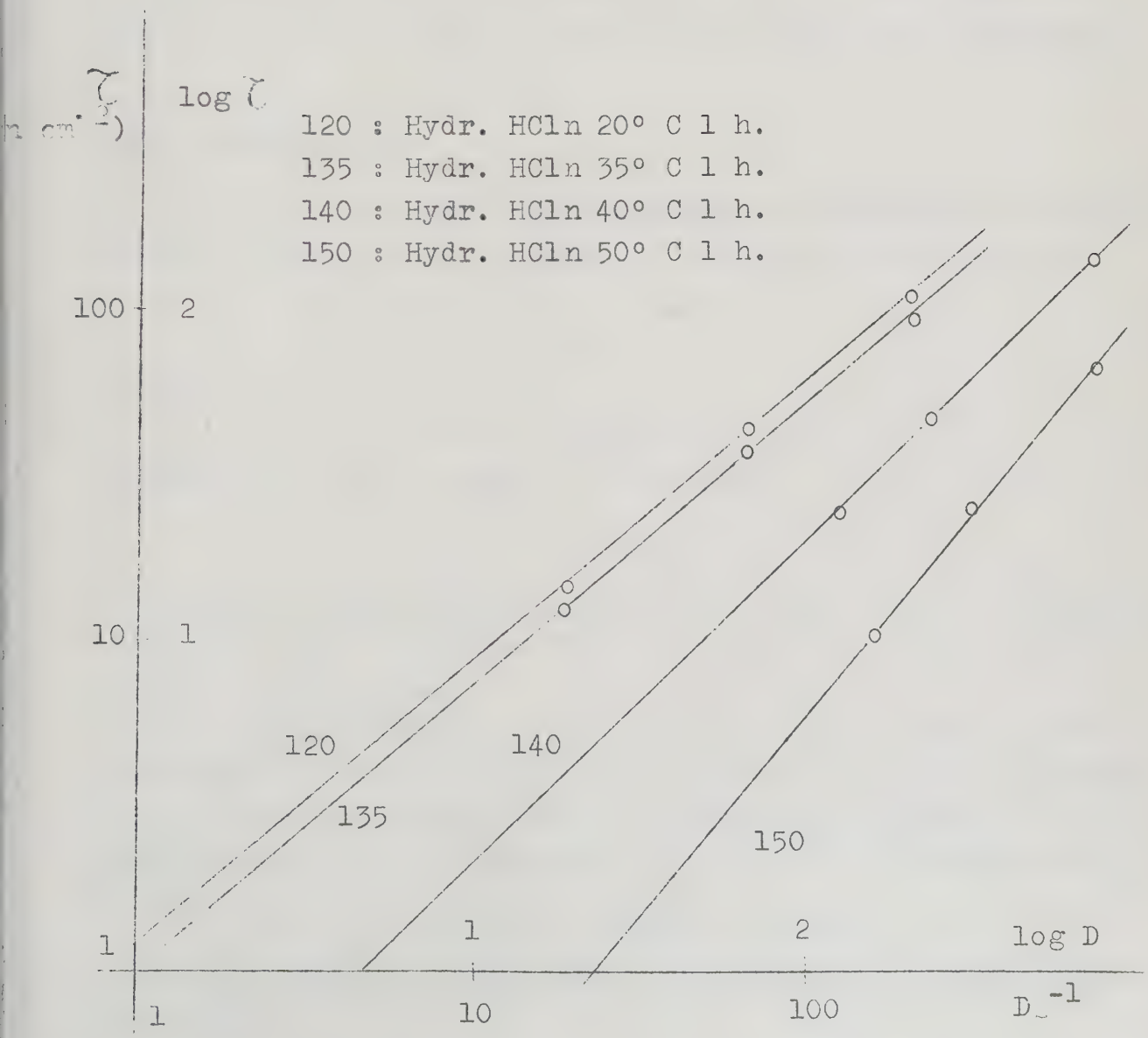
Mesures rhéologiques sur Amidons hydrolysés.

roduit		Mesures de τ en f (D)			a (déterm.	log K graph.)	K corresp.
midon 120	D	18,72	62,94	195,7	0,865	+ 0,06	1,15
	log D	1,273	1,8	2,292			
	τ	14,3	44	110,5			
	log τ	1,156	1,643	2,044			
midon 135	D	18,72	62,94	195,7	0,91	- 0,02	0,955
	log D	1,273	1,8	2,292			
	τ	12,3	38,8	102			
	log τ	1,085	1,59	2,01			
midon 140	D	117,9	225,8	702,1	1,02	- 0,74	0,182
	log D	2,072	2,348	2,847			
	τ	24,7	49	153			
	log τ	1,393	1,691	2,185			
midon 150	D	155,8	303,2	702,1	1,23	- 1,65	0,0224
	log D	2,192	2,482	2,847			
	τ	10,6	25,1	68			
	log τ	1,025	1,4	1,832			

Figure F 2.3/4.

AMIDONS HYDROLYSES - EMPOIS

Comportement rhéologique à concentration = 10 %



On aura les valeurs de η d'après :

$$\eta = K \cdot D^{a-1}$$

Amidons = 120	135	140	150
$\eta = 1{,}15.D^{-0{,}135}$	$0{,}955.D^{-0{,}09}$	$0{,}182\ D^{+0{,}02}$	$0{,}0224\ D^{+0{,}23}$

Pour un certain degré d'hydrolyse, on doit atteindre, pour l'exposant de D, la valeur a-1 = 0 ; dans ce cas, pour la concentration de 10 %, l'empois a un comportement newtonien.

2.4. DISCUSSION

On peut donc avantageusement caractériser les comportements rhéologiques des empois d'amidon par la relation

$$\eta = K\ D^{a-1} \qquad (1)$$

déduite de

$$\log \tau = a \log D + \log K \qquad (2)$$

qui est une transcription de la relation

$$\log D = b \log \tau + H \qquad (3)$$

qui est plus généralement admise depuis les travaux fondamentaux anciens au cours desquels les valeurs de τ ont été fixées et celles de D mesurées.

Etant donné qu'à l'heure actuelle on fixe plutôt D et mesure τ, la relation (2) nous semble logiquement préférable ; en outre, en adoptant la représentation graphique correspondant à (2), on a directement log K par l'intersection de la droite

$$\log \tau = a \log D + \log K$$

avec l'ordonnée, la valeur de a étant donnée par la pente de la droite.

2.4.1. SIGNIFICATION DE L'EXPOSANT (a-1)

Examinons de plus près la relation

$$\eta = K \cdot D^{a-1}$$

(a-1) est un paramètre en liaison avec le "type" d'écoulement (newtonien ou newtonien généralisé).

Le type d'écoulement est essentiellement régi par la forme et la structure des molécules (voire : des agglomérats de molécules, par association par exemple). Par conséquent à différentes concentrations, les solutions d'un même corps, défini par sa constitution chimique et par ses structures moléculaire et supramoléculaire, devraient avoir un comportement (type d'écoulement) similaire. En d'autres termes, l'exposant (a-1) ne doit guère varier en fonction de la concentration, donc les droites représentatives doivent être sensiblement parallèles.

C'est ce que nous avons effectivement obtenu en variant la concentration de 1,6 à 9 %.

Les faibles différences de (a-1) : (-0,42) pour 1,6 %, (-0,46) pour 2,8 %, (-0,47) pour 5 % et (-0,48) pour 9 % seraient à imputer à une modification de forme ou de structures moléculaire et (ou) supramoléculaire, peut-être en rapport avec un effet de concentration, de gêne stérique.

Dans le cas des Amidons hydrolysés progressivement, la forme et la structure changent en fonction du degré d'hydrolyse.

Par hydrolyse, les molécules d'amylose se raccourcissent et les molécules d'amylopectine tendent vers une forme plus linéaire, bien que leur taille diminue. En effet, nous avons vu que SAMEC (B : 79) -voir p. 1.8- a montré récemment que, sous l'effet des ultra-sons, les molécules d'amylopectine, ramifiées, sont coupées en libérant des "troncs" à caractère voisin de l'amylose ; il n'est donc pas déraisonnable d'admettre un mécanisme similaire dans l'hydrolyse partielle.

Ces molécules d'allure plus allongée seront d'autant plus sensibles aux forts gradients ; par conséquent, la pente de la droite log τ en f (log D) sera plus forte, ce qui est confirmé par les résultats expérimentaux.
(n-1) sera fonction de la température au même titre que la structure et la forme des molécules.

2.4.2. SIGNIFICATION DE K

- Ce paramètre doit être fonction de la concentration : K doit augmenter avec la concentration puisque plus une solution est concentrée, plus les frottements internes sont grands; ce qui est confirmé par l'expérience : à concentration croissante de 1,6 à 9 %, K passe de 5,8 à 158.

- En outre, K doit être aussi fonction de la taille des molécules : plus les molécules sont petites (ou courtes), plus la viscosité est faible et, par conséquent, K doit baisser ; ainsi, pour les Amidons hydrolysés, on a K qui décroît de 1,15 à 0,0224 en fonction de l'hydrolyse de ces Amidons.

- Enfin, ce paramètre doit être fonction de la température.

2.4.3. LIMITES DE LA CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES EMPOIS

Cette méthode d'étude du comportement rhéologique des empois est fondée sur le fait que l'empois a été formé au préalable, en d'autres termes, cette méthode s'applique à un produit déterminé fini. Pour éviter le facteur "histoire de la formation de l'empois", nous avons conçu un mode de "cuisson" standard, mais arbitraire, sans connaître les incidences possibles de cette préparation sur les caractéristiques du produit dispersé.

Pour nous faire une opinion sur ce problème, nous avons appliqué ce mode de préparation à un empois d'Amidon

à 5 % de matières sèches et effectué plusieurs prélèvements en fonction du temps. Chaque prélèvement a été versé dans un large excès (1 : 10) d'éthanol maintenu en agitation pour refroidir brusquement et précipiter les polysaccharides. Ceux-ci ont été caractérisés suivant les méthodes décrites dans la première partie. Ces prélèvement ont été effectuées :

- au temps 15 mn, correspondant au maximum de viscosité enregistrée,
- au temps 45 mn,
- au temps 90 mn. (Figure F.2.4/1 p. 2.38)

Le rapport des viscosités intrinsèques

$$R = \frac{\eta \text{ n}^{e} \text{ prélèvement}}{\eta_{o} \text{ Amidon initial}}$$

devient, en fonction des prélèvements :

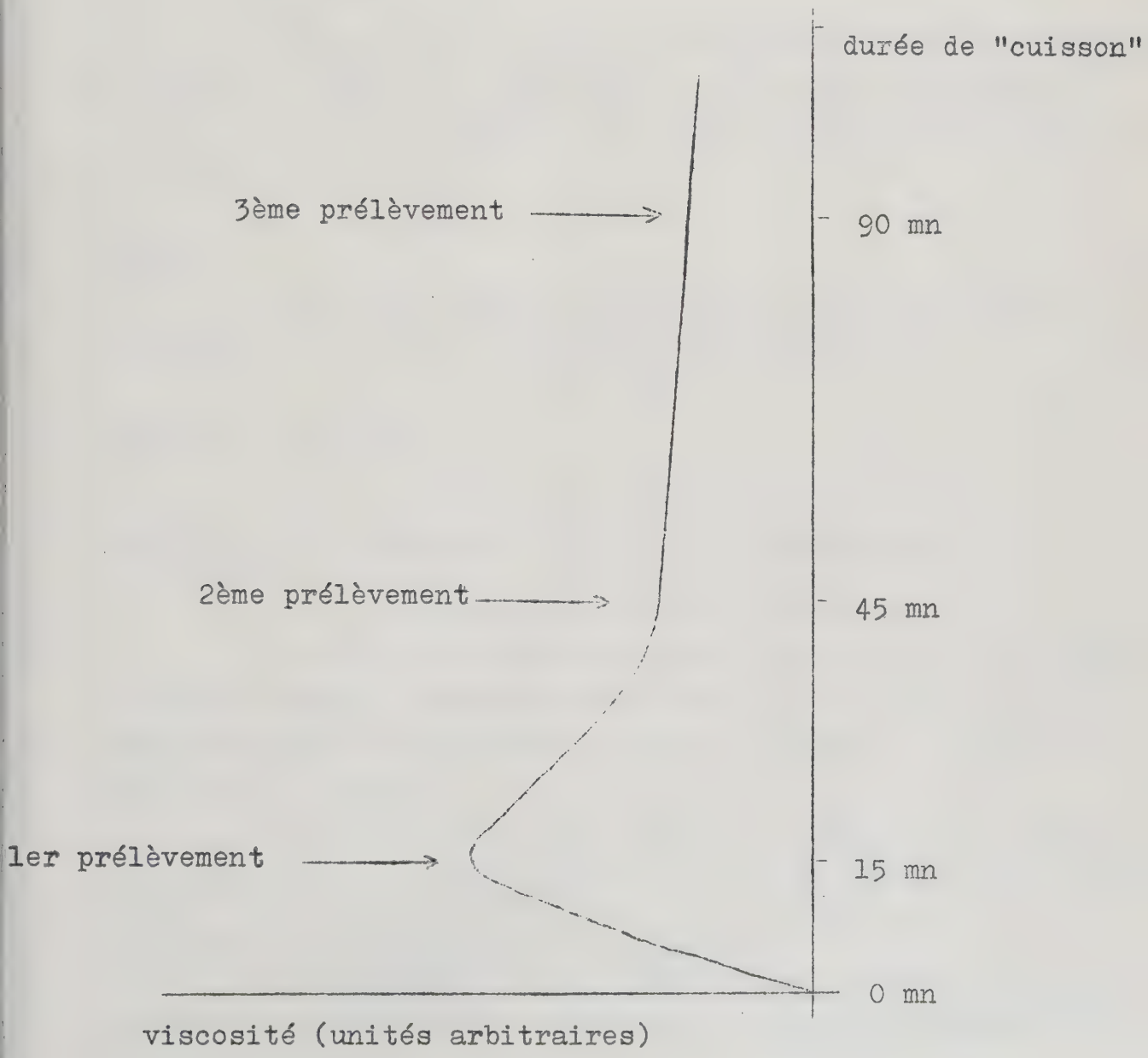
t = 0 (Amidon initial)	1) t_1 = 15	2) t_2 = 45	3) t_3 = 90
R = 1	0,925	0,885	0,85

Donc l'Amidon se transforme, se dégrade lentement, mais effectivement, durant la "cuisson" de l'empois. Par conséquent, il est absolument indispensable de faire une préparation bien reproductible et standard de l'empois, ce qui justifie la réalisation de notre appareil automatique.

D'autre part, l'évolution de l'Amidon durant la cuisson montre que la reproductibilité de la caractérisation du comportement rhéologique des empois est intimement liée au mode de préparation et à la durée des mesures : revenons au cas de l'empois d'Amidon "100", à 9 % de concentration, par application du gradient de vitesse (137 s^{-1}) pendant un temps relativement long (25 mn), l'empois évoluait par ce que nous avons appelé "effet de structure". Après un temps de

Figure F. 2.4/1

- Prélèvements au cours d'une "cuisson" à 95° C -
d'empois d'Amidon



relaxation suffisamment long, une nouvelle mesure rapide au gradient de vitesse de 137 s^{-1} donnait une valeur de

τ = 2080 dyn.cm^{-2} au lieu de 2100

il n'est pas douteux que cette diminution est en rapport avec la dégradation subie par l'Amidon durant l'intervalle de temps qui s'est écoulé entre les deux mesures.

2.5. CONCLUSIONS

Notre intention était de mettre au point une méthode de caractérisation du comportement rhéologique des empois d'Amidon se trouvant dans un état fini prédéterminé, à température invariable.

2.5.1.

Nous avons montré que dans notre cas, il était avantageux de décrire le phénomène rhéologique par

$$\tau = K \cdot D^{a-1}$$

tiré de la relation

$$\log \tau = a \log D + \log K$$

considérée de préférence à la relation équivalente :

$$\log D = a' \log \tau + \log k$$

En effet, la variable indépendante dans les mesures à l'aide d'appareils rotationnels les plus utilisés pour la caractérisation rhéologique des empois d'Amidon, est le gradient de vitesse.

En pratique donc, il suffit de mesurer "τ" pour deux gradients de vitesse déterminés, ce qui permet une mesure rapide ; par souci de précision, et pour contrôle, on peut considérer 3 ou 4 gradients de vitesse.

La relation $\tau = K \cdot D^{a-1}$ décrit tous les comportements, newtoniens et non newtoniens (newtoniens généralisés),

que peuvent présenter les empois d'Amidon (fécules, amidons et dérivés).

2.5.2.

Nous avons discuté la signification des paramètres (K) et (a-1) dans la relation

$$\tau = K \cdot D^{a-1}$$

Nous avons vérifié que :

- (a-1) est lié à la forme et aux structures moléculaire et supramoléculaire des molécules ;
- (a-1) est très peu dépendant de la concentration ;
- (K) est lié à la fois à la concentration et à la structure des molécules.

2.5.3.

Nous avons essayé d'expliquer la complexité du phénomène rhéologique par analyse :

- la viscosité diminue quand le gradient de vitesse appliqué augmente : c'est la "viscosité de structure" d'OSTWALD , effet qu'on peut expliquer par une meilleure orientation des molécules (pelotonnées, mais tout de même de formes allongées).
- par application prolongée de gradients de vitesse élevés, il se superpose un "effet de structure", dû probablement à un certain dépliement des molécules, voire une désagrégation d'associations de molécules, et qui se manifeste par une augmentation de la viscosité en fonction du temps.
- enfin, on effectue la "cuisson" et les mesures rhéologiques à des températures pour lesquelles a lieu une hydrolyse, faible mais effective.

En conséquence, il faut préparer les empois en suivant des conditions strictement définies pour obtenir l'empois dans un état bien déterminé, comme nous l'avons posé en prémices.

2.5.4.

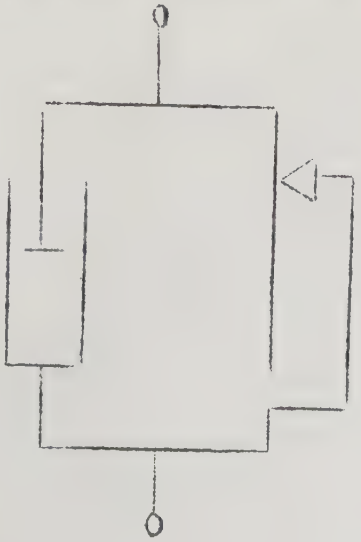
Pour répondre à cette dernière exigence, nous avons conçu et réalisé un appareil de préparation d'empois, dont la montée en température, le maintien en température et la durée de "cuisson" sont réglés par un mécanisme automatique. De plus, cet instrument enregistre la viscosité (en unités arbitraires pour un gradient de vitesse fixe) en fonction du temps, ce qui permet de suivre l'évolution de la formation de l'empois.

2.5.5.

Nous avons précisé un mode opératoire pratique pour la mesure rhéologique : l'empois étant "cuit", à la température θ_1, la mesure rhéologique ayant lieu à la température θ_3, le système de mesure (cylindre extérieur et plongeur) doit être préchauffé à sec (en étuve), à la température de θ_2 telle que $\theta_3 < \theta_2 < \theta_1$;
après stabilisation de la température à θ_3, les mesures à 3 ou 4 gradients de vitesse doivent être rapidement effectuées.

2.5.6.

Nous avons délibérément renoncé aux modèles rhéologiques classiques ; en effet, une viscosité de structure "pure" se représente, par exemple, par une série de systèmes comprenant chacun un amortisseur en parallèle avec un patin.



voir par exemple
PERSOZ (B : 187)

Si l'on veut tenir compte de "l'effet de structure" et de l'hydrolyse, le modèle se complique et, du fait même de cette complexité, perd son intérêt.

-o-o-o-o-

3- POUVOIR ADHESIF

3.0. INTRODUCTION

La préparation d'empois (colles, apprêts) est l'utilisation industrielle la plus courante des amidons, féculles et dérivés.

Une application typique de ces matières en tant que produits adhésifs se trouve dans les techniques de "l'encollage" des textiles.

L'encollage consiste à enduire, à imprégner d'une colle, les filés (constitués de fibres discontinues) ou les fils (filaments continus réunis) constituant la chaîne d'un tissu réalisé ultérieurement ; l'encollage a pour fin de conférer un apprêt - le plus souvent non permanent - indispensable à une bonne marche au tissage.

Cet apprêt à de multiples fonctions dont l'une des principales est de parfaire la cohésion entre les fibres composant le filé.

Bien que certains chercheurs essaient de rattacher les qualités d'une colle à son pouvoir filmogène, nous pensons qu'elles sont davantage liées à leur "pouvoir adhésif" ou "collant".

Il est évident que l'effet de collage dépend, entre autres, de la nature du support (matières textiles) à coller. Il est donc intéressant de connaître, d'évaluer le pouvoir collant d'une colle en fonction d'un support donné. Aussi, toutes les méthodes d'estimation de ce pouvoir adhésif, pour être valables, doivent faire intervenir le support et le mode d'application de la colle.

3.1. EXAMEN DE DIVERSES METHODES

3.1.1. ENCOLLAGE DE FILES

A première vue, la méthode la plus simple serait "d'encoller" un filé plutôt qu'un fil et de mesurer l'augmentation de cohésion apportée par le dépôt de colle. Mais cette méthode est décevante car plusieurs difficultés rendent son application aléatoire :

- les filés présentent une cohésion propre, importante, due à la torsion ; l'encollage n'augmente guère la ténacité (de 10 à 30 %) ;
- les filés sont constitués par un assemblage de fibres en nombre relativement petit dans une section ; si l'on considère comme MARTINDALE (B : 188) que la probabilité de la présence d'une fibre donnée dans une section déterminée est faible, par conséquent cet événement rare relève du cas d'une distribution de Poisson ; par suite, l'irrégularité du fil (exprimée par le coefficient de variation) sera :

$$C.V.\ \% = \frac{100}{\sqrt{n}}$$ si la filature est parfaite, et

$$k \cdot \frac{100}{\sqrt{n}}$$ compte tenu du facteur qualité du travail des machines.

n = nombre de fibres à la section
k = coefficient machine, supérieur à 1.

L'irrégularité (le coefficient de variation) sera d'autant plus élevée que le nombre de fibres à la section sera plus faible.

Par conséquent, un filé qui compte en général une quarantaine de fibres à la section présentera un coefficient de variation d'au moins 15 % ;

- enfin, en relation avec leurs variations de section sur la longueur, les filés accusent également des variations de

torsion, car celle-ci s'accumule aux places faibles suivant les principes de la résistance des matériaux : de ce fait, les dépôts ne sont pas uniformes et l'équipartition de la colle, au sein du filé, n'est pratiquement jamais réalisée.

Il faut donc renoncer à cette méthode.

3.1.2. ENCOLLAGE DE PAPIER FILTRE

SAMEC (B : 27) avait eu l'idée d'encoller des bandes de papier filtre. L'augmentation de la cohésion, estimée par la résistance dynamométrique de la bande avant et après encollage, est en relation avec le pouvoir collant de la colle.

Toutefois, l'accroissement constaté de la résistance du papier correspond non seulement à l'augmentation de la cohésion des fibres, mais également à l'apport de ténacité propre au film de colle.

Cette méthode n'est pas très sensible ; de plus, l'interprétation correcte des résultats est délicate, vu la grande dispersion obtenue.

Nous avons également renoncé à cette méthode.

3.1.3. COLLAGE DE BANDES DE TISSU

En nous inspirant des travaux de TOSHIO HATA (B: 189), nous avons essayé d'évaluer le pouvoir adhésif en mesurant la force nécessaire à l'arrachement, après séchage et conditionnement en température et en humidité, de deux rubans collés.

Malgré la mise au point d'un appareillage spécial, nous avons rencontré de sérieuses difficultés dans la réalisation d'un dépôt uniforme et les résultats étaient si dispersés que nous y avons finalement aussi renoncé.

3.1.4. ENCOLLAGE DE MECHE DE BANC

Reprenant alors une idée de M. HILDEBRAND (B : 190), nous avons développé une technique d'encollage de mèches de

banc dont les premiers essais ont été rapportés en 1948 (B:191). Une première tentative de mesure du pouvoir adhésif par encollage de mèche de banc a été exposée et discutée (B : 192), malheureusement la méthode indiquée, longue et délicate, n'était guère précise.

Entre-temps, d'autres auteurs (B : 193, 194) ont repris cette technique, sans apporter d'ailleurs d'éléments vraiment nouveaux sur la mesure du pouvoir collant.

C'est pourquoi, nous avons repensé ce problème, en modifiant la technique d'encollage de mèche et mis au point une méthode valable et simple de mesure du pouvoir adhésif.

3.2. PRINCIPE DE LA NOUVELLE METHODE

L'encollage de mèche de banc doit pouvoir mettre l'effet de collage en évidence d'une façon beaucoup plus sensible que l'encollage de filés.

Les mèches de banc sont des rubans de fibres produits en filature et sont destinées normalement à être étirées et tordues sur le métier à filer (continu ou renvideur). Ces mèches sont donc :

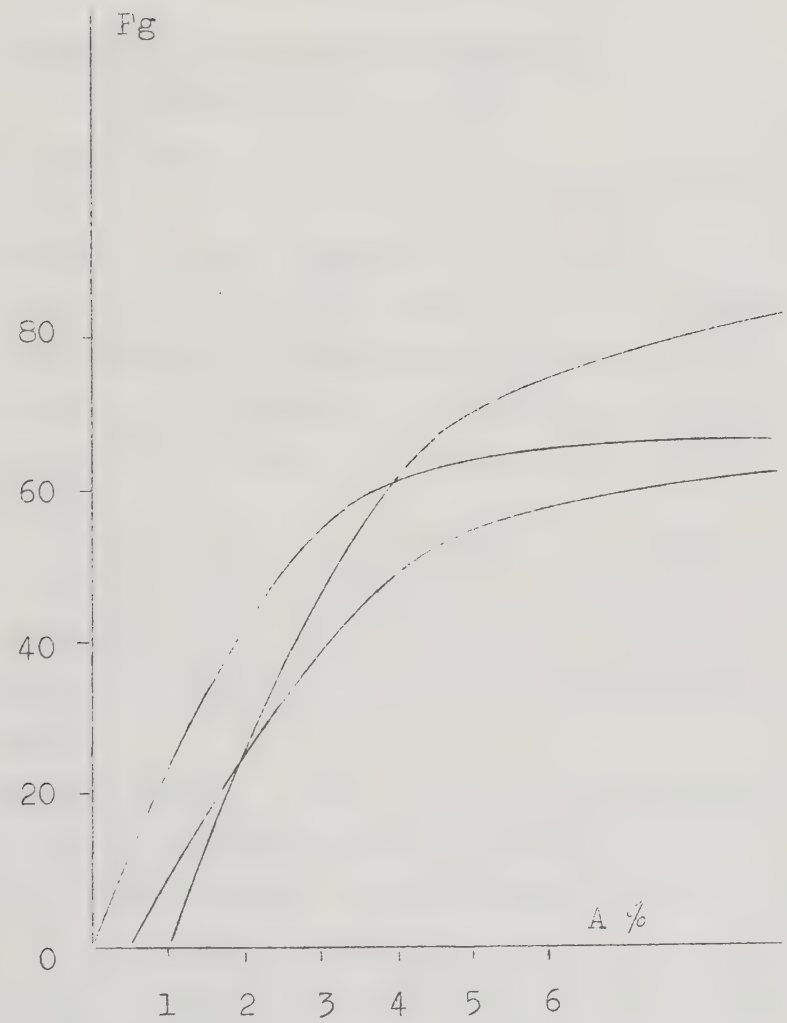
- plus grosses que les filés et comptent, par conséquent, plus de fibres à la section et, par suite, sont plus régulières que ceux-ci.
- peu tordues, elles accusent donc une cohésion faible qui permet l'étirage et l'affinage par glissement de fibres sur le métier à filer.

Ces mèches, soumises à la traction, se rompent sous une faible charge (quelques dizaines de grammes) par glissement de fibres : ce qui se traduit sur les diagrammes charge-allongement enregistrés, par des courbes sans marque de point de rupture net. (Figure F.3.2/1. p. 3.5.).

Figure F.3.2/1

- Allures de diagramme dynamométrique -

Mèche non encollée



Par contre, les mèches encollées se caractérisent par une cohésion des fibres fortement améliorée : le pouvoir adhésif de la colle assure la cohésion qui est donnée habituellement aux filés par la pression centripète créée par la torsion. Soumises à la traction, les mèches encollées nécessitent quelques milliers de grammes pour être rompues, et la rupture maintenant franche (point anguleux sur le diagramme) (Figure F.3.2/2 p. 3.7) témoigne d'un non glissement de fibres. Le pouvoir collant peut alors être estimé par le rapport :

$$\frac{\text{ténacité de la mèche encollée}}{\text{ténacité de la fibre}}$$

(la ténacité étant égale, par définition, à la contrainte de rupture).

Toutefois, ceci suppose une équipartition de la colle au sein de la mèche de banc, ou, du moins, une pénétration suffisante pour assurer la cohésion efficace entre toutes les fibres de la mèche. Or, d'après les premiers résultats publiés (B : 192), les mèches de banc, en coton, sont difficilement pénétrées à coeur.

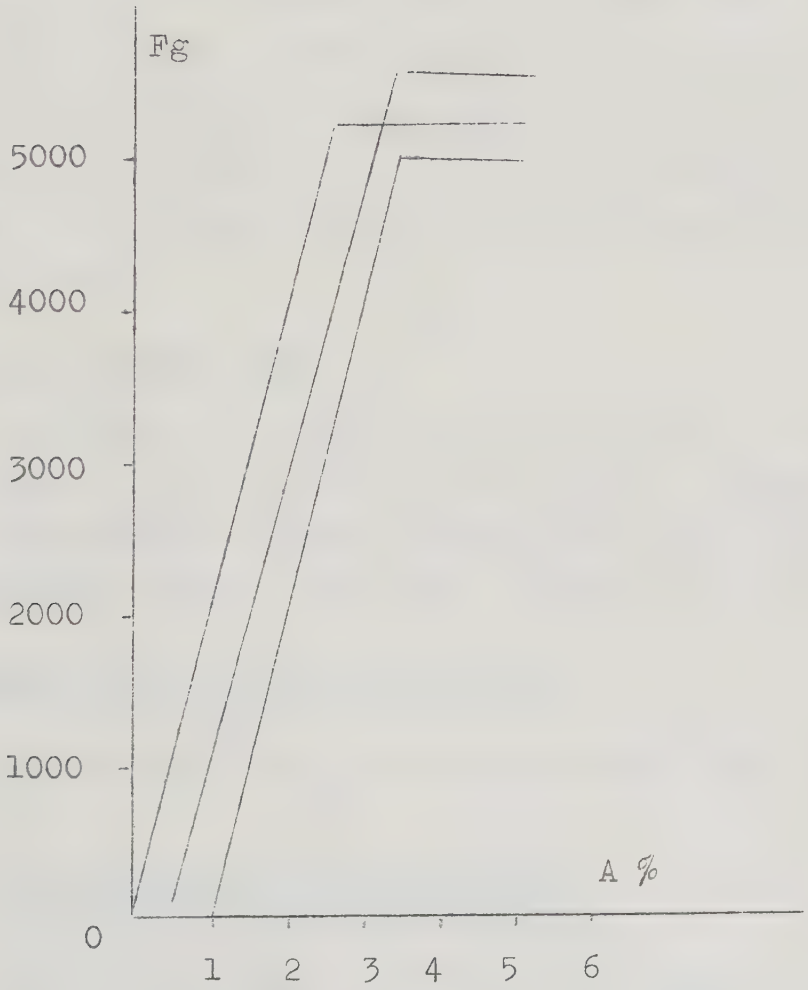
Si nous écrasons au préalable les mèches pour en faire un ruban plat, donc de pénétration plus aisée, l'équipartition de la colle sera plus facilement réalisée. Aussi avons-nous imaginé un double passage dans la colle, avec un double exprimage :

- le premier passage devant assurer une imprégnation primaire ainsi qu'un mouillage de la mèche,
- le premier exprimage, l'aplatissement de la mèche encollée,
- le deuxième passage, l'imprégnation plus complète,
- le deuxième exprimage, une meilleure pénétration.

Figure F.3.2/2

- Allures de diagramme dynamométrique -

Mèche encollée



3.3. REALISATION PRATIQUE

3.3.1. MATERIELS

3.3.1.1. Cuiseur de colle

Les colles ont été préparées dans un cuiseur viscosigraphe précédemment mis au point (B : 195). Cet appareil permet la "cuisson" contrôlée et reproductible de colles en vase ouvert : le chauffage est assuré par bain marie avec agitation du fluide thermostatique, et régulé par thermomètre à contact variable ; le brassage de la colle est effectué sans découpage par une pale de profil spécial, entraînée à vitesse constante (115 t/mn) par l'intermédiaire d'un équipage différentiel dont la cage transmet le couple résistant à un bras pendulaire, ce qui permet de suivre l'évolution de la viscosité durant la cuisson.

3.3.1.2. Encolleuse

Les colles ont été appliquées au moyen d'une encolleuse de mèche de banc spécialement conçue et réalisée pour ces essais : elle permet le double passage dans la colle et le double exprimage décrits plus haut. (Figure F.3.3/1 p. 3.9).

3.3.2. DETERMINATION DU POUVOIR ADHESIF

Nous avons vu que le pouvoir adhésif est estimé par le rapport :

$$\text{p.a.} = \frac{\text{ténacité de la mèche encollée}}{\text{ténacité de la matière textile}}$$

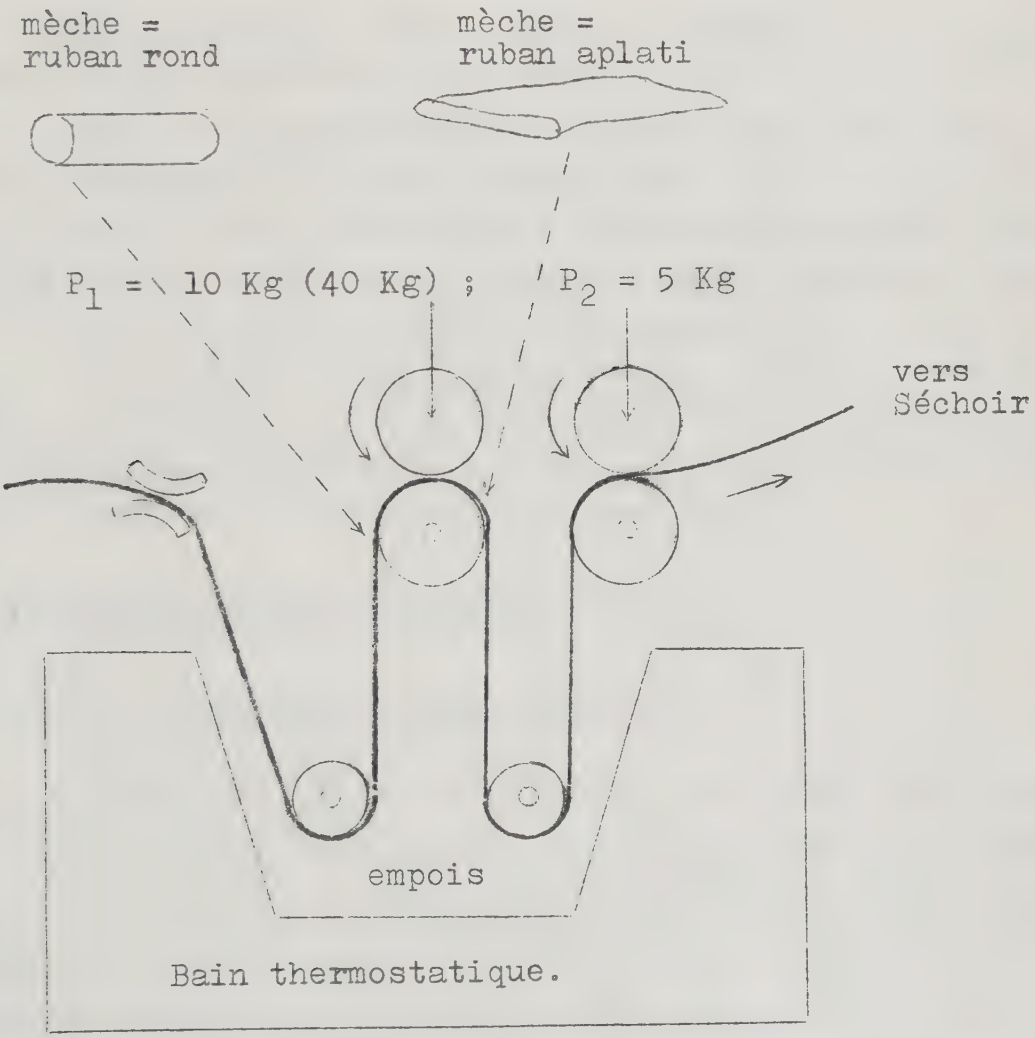
Pour la pratique, il faut tenir compte de la présence d'un film de colle qui n'a pas forcément la même ténacité que la matière textile. C'est pourquoi, nous avons préféré déterminer le rapport :

$$\text{p.a.} = \frac{\text{ténacité à pinces écartées de la mèche encollée}}{\text{ténacité à pinces jointives de la mèche encollée}}$$

Figure F.3.3/1

- SCHEMA DE PRINCIPE -

Encolleuse de mèche de banc



A écartement des pinces, supérieur à la longueur de la plus longue fibre, on ne peut saisir la même fibre dans les deux pinces ; la cohésion de la mèche encollée sera essentiellement due au collage.

A pinces jointives, on détermine la ténacité et des fibres et du film de colle, sans qu'il soit nécessaire d'apporter une correction. Dans ce cas, le pouvoir collant maximal sera égal à 1.

Pour avoir une valeur moyenne, statistiquement valable, par essai ont été effectuées une trentaine de mesures.

Des essais préliminaires à écartements variables, toujours supérieurs à la plus longue fibre, de 5, 10, 15, 25, 50 cm, ont montré que les résultats étaient semblables, non significativement différents. Pour les essais suivants, nous avons retenu 5 cm pour des raisons de commodité.

Les déterminations à pinces dites jointives ont été réalisés, en pratique, avec un écartement effectif de 1 mm ; la faible dispersion des résultats montre que l'on peut raisonnablement considérer ces conditions comme acceptables.

3.3.3. CONTROLES SUR MECHE ENCOLLEE

3.3.3.1. Quantité de colle déposée :

Le dépôt de colle a été évalué, par gravimétrie avant et après désencollage enzymatique, suivant une méthode courante.

Une quantité de mèche encollée, pesée à poids constant, de l'ordre de 3 à 5 g, est soumise pendant 2 heures à l'action d'un produit enzymatique de désencollage (par exemple le Novofermasol à raison de 5 % et à la température de 50° C ± 1° C) avec un volume de bain de 1 à 50 ; on rince 3 minutes dans l'eau bouillante et on sèche. En parallèle, on effectue un traitement identique témoin sur mèche de banc non encollée. On calcule par différence le dépôt de colle exprimé en centièmes.

On contrôle, en outre, l'efficacité du désencollage par un essai de coloration à l'Iode n/150.

3.3.3.2. Pénétration de la colle

Des échantillons de mèches encollées sont préparés par montage en un milieu à base de paraffine 70 % et cérésine 30 % ou à base de méthacrylate de méthyle polymérisé ; les coupes au microtome de 15-20 microns sont colorées selon la technique de YELLAND (B : 196) par la vapeur d'Iode et d'eau à 40° C.

3.3.4. MECHES CHOISIES, ENCOLLAGES EFFECTUES

Nous avons retenu essentiellement deux types de mèche de banc :

- une mèche de banc en coton Amérique Nicaragua type Memphis ; 30-31 mm ; d'indice micronaire : 3,9 ; Good Midling ; de titre : 200 tex,
- une mèche de banc en fibre polynosique ; 40 mm ; 1 den ; de titre : 250 tex.

Nous avons effectué des encollages avec des empois préparés dans le cuiseur viscosigraphe décrit en 3.3.1.1, avec les produits suivants :

- Fécule de pomme de terre n° 100 (de qualité extra supérieure) à raison de 4 % de matières sèches cuites à 95° C jusqu'au palier de viscosité,
- Hydrolysats de la même fécule obtenus par action de l'acide chlorhydrique n (en solution méthanolique) à 20°, 25°, 35°, 40° et 50° C pendant 1 heure, et suivie d'un rinçage au mélange eau-méthanol jusqu'à élimination de l'acide libre, comme nous l'avons décrit p. 1.16 et 1.17.

Les encollages ont été conduits dans les conditions suivantes :

- la charge assurant la pression au niveau du premier exprimage a été de l'ordre de 10 Kg et de 5 Kg au niveau du

second exprimage,

- la vitesse a été réglée en fonction du séchage entre 3 et 10 m/mn, pour éviter de sortir du séchoir couplé à l'encolleuse une mèche encore humide,
- la mèche encollée et séchée a été ensuite renvidée sous faible tension (une dizaine de g).

3.4. RESULTATS

Le tableau T.3.4/1 p. 3.13 montre que, dans le cas de l'encollage du coton, le pouvoir collant calculé par le rapport des ténacités est faible, inférieur à l'unité.

Les coupes montrent que la pénétration n'est que partielle, malgré la forte pression d'exprimage appliquée.

Sur ce, nous avons porté la charge au niveau du premier exprimage à 40 Kg et, au niveau du second exprimage, à 5 Kg : la mèche passée à sec dans ces conditions tombe en petits morceaux et en poussière ; la mèche encollée dans ces conditions n'est guère plus pénétrée.

Il ressort de ces résultats que l'hydrophobie du coton brut perturbe tous ces essais de collage et rend aléatoire la mesure du pouvoir adhésif.

Ne pouvant disposer de mèche de coton débouilli, nous avons décidé d'essayer de la mèche de fibranne viscose.

Pour ne pas trop nous éloigner du coton, nous avons choisi de la mèche en fibre polynosique qui correspond à une cellulose régénérée préparée suivant des conditions particulières et dont les propriétés technologiques sont très voisines de celles du coton.

Les encollages ont été effectués dans les conditions premièrement décrites au paragraphe 3.3.4. p. 3.11 ; les contrôles ont donné les résultats du tableau T. 3.4/2 p. 3.14.

Nous noterons que cette fois-ci, les mèches sont bien pénétrées et que le pouvoir adhésif est voisin de 1.

Tableau T. 3.4/1

- CALCUL DU POUVOIR COLLANT -
(mèche de Coton)

	Dépôt de Colle	Charge de Rupture à 5 cm écart.	Charge de Rupture à 0,1 cm écart.	Pouvoir Collant
Amidon 100 (initial)	5,3 % 6,8 %	1473 ± 97 1273 ± 90	2980 ± 120 2675 ± 115	0,49 ± 0,05 0,48 ± 0,055
Amidon 120 (hydrol. à 20° C,HCln)	11 % 12,2 %	1850 ± 70 2048 ± 103	2940 ± 140 3180 ± 155	0,63 ± 0,055 0,65 ± 0,065
Amidon 135 (hydrol. à 35° C,HCln)	9,7 % 13,1 %	2083 ± 65 1553 ± 82	3160 ± 140 3065 ± 130	0,66 ± 0,05 0,50 ± 0,05
Amidon 140 (hydrol. à 40° C,HCln)	14,8 %	1873 ± 47	3340 ± 105	0,56 ± 0,03
Amidon 150 (hydrol. à 50° C,HCln)	18,2 % 21,9 % 44,3 %	1745 ± 87 2160 ± 62 3665 ± 180	3250 ± 135 3475 ± 140 4090 ± 170	0,535 ± 0,048 0,62 ± 0,043 0,89 ± 0,08

- CALCUL DU POUVOIR COLLANT -
(mèche de fibre polynosique)

	Dépôt de Colle	Charge de Rupture à 5 cm écart.	Charge de Rupture à 0,1 cm écart.	Pouvoir Collant
Amidon 100	6 %	4648 ± 138	4848 ± 162	0,96 ± 0,06
Amidon 120	13,1 %	5536 ± 210	4864 ± 326	1,14 ± 0,14
Amidon 150	23,1 %	3968 ± 201	4280 ± 234	0,93 ± 0,09
dextrine	7,3 %	4584 ± 129	4672 ± 161	0,98 ± 0,06
glucose	6,9 %	3936 ± 134	4696 ± 152	0,84 ± 0,05

Ceci est assez logique puisque la constitution chimique de l'Amidon est très semblable à celle de la Cellulose. Même le glucose donne un pouvoir collant très élevé ; il n'est donc pas besoin de rechercher une longueur de chaîne macromoléculaire minimale assurant la cohésion.

3.5. CONCLUSIONS

Cette méthode a permis de montrer le grand pouvoir adhésif présenté par tous les saccharides dérivés de l'Amidon à l'égard de la Cellulose régénérée, donc libre des cires et matières grasses qui se trouvent sur le coton brut et qui lui confèrent son hydrophobie.

Si le rapport des ténacités à pinces écartées et à pinces jointives ne permet pas d'évaluer le pouvoir adhésif des colles sur support difficilement mouillé par celles-ci, il représente néanmoins une estimation de la plus ou moins grande facilité de pénétration, donc d'encollage efficace, du coton ou d'autres matières textiles hydrophobes.

Cette méthode présente donc un intérêt pratique certain pour l'étude de nouveaux produits destinés à l'encollage, ou du comportement de nouvelles fibres aux encollages classiques.

-o-o-o-o-o-o-o-

4- CONCLUSIONS GENERALES

L'objet de ce travail était essentiellement de mettre au point une série de méthodes d'étude valable pour l'Amidon. Ainsi,

4.1.

Nous avons développé et discuté une méthode originale de caractérisation des Amidons : par dissolution dans les solutions de complexe de ferritartrate de sodium, et par mesures viscosimétriques classiques dans ces solutions. Cette méthode semble plus sensible et plus générale que les méthodes habituelles.

4.2.

Nous avons conçu et réalisé un appareil original pour la préparation des empois avec enregistrement de la viscosité (pour un gradient de vitesse fixe) en fonction du temps. L'automatisation poussée (montée et maintien en température pendant une durée prédéterminée) permet de préparer les empois d'une façon parfaitement reproductible et déterminée. Ceci est indispensable, car, comme nous l'avons montré, une faible hydrolyse a lieu durant la préparation, ce qui modifie l'Amidon de l'empois et, par suite, son comportement rhéologique.

4.3.

Nous avons étudié le comportement rhéologique des empois d'Amidon. Celui-ci répond à la relation habituellement présentée :

$$\log D = a' \log \tau + \log k$$

Nous avons discuté et décidé de l'emploi de la relation équivalente :

$$\log \tau = a \log D + \log K$$

qui nous permet de définir la viscosité de la façon suivante :

$$\eta = K \cdot D^{a-1}$$

valable pour les liquides newtoniens ou non newtoniens (newtoniens généralisés) que constituent les empois.

Par la même occasion, nous avons recherché les significations de (K) et de (a-1) dans le cas des empois d'Amidon.

Nous avons relevé un "effet de structure" à allure antithixotropique, par application d'un gradient de vitesse élevé maintenu fixe dans le temps.

De l'ensemble de ces considérations, nous avons dégagé un mode pratique de mesure, rapide, à l'aide d'un rhéomètre commercial.

4.4.

Enfin, nous avons mis au point une méthode originale pour évaluer le pouvoir adhésif de colles (empois amylacés, ou autres) en liaison avec un support textile.

En même temps, nous avons montré que le pouvoir adhésif des colles réalisées avec n'importe quel Amidon (quel que soit son degré d'hydrolyse) est toujours maximal pour les fibres de cellulose pure. Par contre, le collage de fibres de coton est régi par l'hydrophobie de cette matière textile naturelle brute.

4.5.

Cet ensemble de méthodes constitue un outil de travail qui semble ouvrir de nouvelles voies ; en les suivant, il serait sans doute possible d'approfondir nos connaissances dans le domaine de la chimie et de la physicochimie de l'Amidon, quitte à améliorer les méthodes en fonction des acquisitions nouvelles.

Signalons à titre d'exemples :

- Etude du comportement rhéologique des empois d'Amidon à différentes températures ;

- Recherches d'un mode de préparation avec hydrolyse minimale ;

- Etude comparative de la rhéologie d'empois d'Amidons préparés en présence d'adjuvants divers (réducteurs, agents tensioactifs) ;

- Etude comparative de la rhéologie d'empois d'Amidon modifiés chimiquement.

-o-o-o-o-o-o-

- BIBLIOGRAPHIE -

1 Plinius Secundus, Gaïus ; Naturalis Historia

2 Cato Protius, major ; De re rustica

3 KERR R.W. Chemistry and Industry of Starch ; 2nd edition ; Academic Press Inc. New-York (1950)

4 RADLEY J.A. ; Starch and its derivatives ; 3rd edition ; Chapman & Hall Ltd Londres (1953)

5 HONEYMAN J. ; Recent advances in the chemistry of Cellulose and Starch ; Heywood & Co Ltd Londres (1959)

6 DUMAZERT C. Bulletin Soc.Chim.biol. 32 988 (1950)

7 DUMAZERT C. B ulletin Soc.Chim.biol. 32 998 (1950)

8 ULLMANN F. Enzyklopedie der Technischen Chemie, Berlin & Wien 10 606 (1922)

9 RICHARDSON W.A., HIGGINBOTHAM R.S., FARROW F.D., Shirley Inst. Mem. 14 63 (1935)

10 HAWORTH W.N. et collaborateurs, J.Chem.Soc. 821 (1931) 1342 (1931) ; 2375 (1932) ; 177 (1935)

11 HAWORTH W.N. et collaborateurs, J.Chem.Soc. 1885 (1939) 1899 (1939)

12 JOHNSTON G.G., J.Am.Chem.Soc. 63 1043 (1941)

13 Mc GILVRAY D.I., J.Chem.Soc. 2577 (1953)

14 WHELAN W.J., BAILEY J.M., ROBERTS P.J.P., J.Chem.Soc. 1293 (1953)

15 IRWINE J.C., Mc DONALD J., J.Chem.Soc. 1502 (1926)

16 IRWINE J.C., BLACK I.M.A., J.Chem.Soc. 862 (1926)

17 HAWORTH N.W., PEAT S., J.Chem.Soc. 3094 (1926)

18 GREENWOOD C.T., Aspects of the physical chemistry of Starch- Advances in Carbohydrate chem. 11 336 - 385 (1956)

19 KNIAGINITSCHEW MI et collaborateurs, Biokimiya 20 116 (1955)

20 KNIAGINITSCHEW MI et collaborateurs, Kolloid.Zhur. 18 38 (1956)

21 ULMANN M., die Stärke 8 109 (1956)

22 ULMANN M., Koll.Zeitschr. 150 128 (1957)

23 ULMANN M., J.Polym.Sci. 30 161 (1958)
24 ULMANN M., Ernährungsforsch. J 3 58 (1958)
25 MEYER K.H., BERNFELD P., Helv.Chim.Act. 25 391 (1942)
26 "Avebe" Soc.An., Dutch Patent 78 328 (1955)
27 SAMEC M., Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke. Verlag von Th. STEINKOPFF. Dresden, Leipzig, 1941.
28 AUGUSTAT S., die Stärke, 12 48 (1960)
29 WINDLER S., die Stärke, 12 13 35 (1960)
30 WIEGEL E., Koll.Zeitschr. 62 310 (1933) ; 74 58 (1936)
31 WOLFF, FERNBACH, Compt.Rend.Ac.Sci. 140 1505 (1905) 143 363 (1906)
32 WEGNER H., die Stärke 9 196 (1957)
33 SAMEC M., HAERDTL H., Koll.Beih. 12 281 (1920)
34 RADLEY J.A., Starch and its derivatives, 3rd edition, Chapman & Hall Ltd vol. 1 p. 37
35 BALDWIN ME, J.Am.Chem.Soc. 54 2907 (1930)
36 MEYER K.H., RATHGEB P., Helv.Chim.Act. 31 1533 (1948)
37 MEYER K.H., BRENTANO W., BERNFELD P., Helv.Chim.Act. 23 845 (1940)
38 TANRET C., Compt.Rend. 158 1353 (1914)
39 PACSU E., MULLEN J.W., J.Am.Chem.Soc. 63 1168 (1941)
40 HIEMSTRA P., MUETGEERT J.M., BUS W.C., die Stärke 9 213 (1958)
41 WEIGEL E.Z., Phys.Ch.A. 188 137 (1941)
42 WEIGEL, Koll.Zeitschr. 102 145 (1943)
43 SCHOCH T.J., Adv.Carboh.Chem. 1 274 (1946)
44 SCHOCH T.J., J.Am.Chem.Soc. 64 2957 (1942)
45 SCHOCH T.J., WILLIAMS C.B., J.Am.Chem.Soc. 66 1232 (1944)
46 HAWORTH W.N., PEAT S., SAGROTT P.E., Nature 157 19 (1946)
47 BOURNE E.J., DONNISON G.H., HAWORTH W.N., PEAT S., J.Chem.Soc. 1687 (1948)
48 HOBSON P.N., PIRT S.J., WHELAN W.J., PEAT S., J.Chem.Soc. 801 (1951)
49 WHISTLER R.L., HILBERT G.E., J.Am.Chem.Soc. 67 1167 (1945)
50 BOURNE E.J., DONNISON G.H., PEAT S., WHELAN W.J. J.Chem.Soc. 1 (1949)

51 MEYER K.H., WERTHEIM M., BERNFELD P., Helv.Chim.Act. 23 865 (1940)
52 MEYER K.H., BERNFELD P., HOHENEMSER W., Helv.Chim.Act. 23 885 (1940)
53 MEYER K.H., WERTHEIM M., BERNFELD P., Helv.Chim.Act. 24 378 (1941)
54 HASSID W.Z., Mc CREADY R.M., J.Am.Chem.Soc. 65 1157 (1943)
55 HESS K., KRAJNC B., Ber. 73 976 (1940)
56 HESS K., STEURER E., Ber. 73 1076 - 1317 (1940)
57 POTTER A.L., HASSID W.Z., J.Am.Chem.Soc. 73 593 (1951)
58 PEAT S., WHELAN W.J., PIRT S.J., Nature 164 499 (1949)
59 PEAT S., PIRT S.J., WHELAN W.J., J.Chem.Soc. 705 714 (1952)
60 MEYER K.H., Experientia 8 405 (1952)
61 COWIE J.M.G., GREENWOOD C.T., J.Chem.Soc. 4640 (1957)
62 COWIE J.M.G., GREENWOOD C.T., J.Chem.Soc. 2862 (1957)
63 BANKS W., GREENWOOD C.T., THOMSON J., Makrom.Chem. 31 197 (1959)
64 B ANKS W., GREENWOOD C.T., die Stärke 294 (1959)
65 GOODYEAR E.H., HAWORTH W.N., J.Chem.Soc. 3136 (1927)
66 GREENWOOD C.T., ROSOTTI H.J. Polym.Sci. 27 481 (1958)
67 ISBELL H.S., TIPSON S.R., J. of Research of the N.B.O.S. ; A.Phys. & Chem. 64 A 171 (1960)
68 REEVES R.E., J.Am.Chem.Soc. 31 215 (1949)
69 BURCHARD W., Makrom.Chem. 42 151 (1960)
70 BURCHARD W., HUSEMANN E., Makrom.Chem. 44-46 358 (1961)
71 RUNDLE R.E., BALDWIN R.R., J.Am.Chem.Soc. 65 554 (1943)
72 RUNDLE R.E., FRENCH D., J.Am.Chem.Soc. 65 558- 707(1943)
73 RUNDLE R.E., J.Am.Chem.Soc. 69 1769 (1947)
74 REEVES R.E., J.Am.Chem.Soc. 76 4595 (1954)
75 BROWN F., HALSALL T.G., HIRST E.L., JONES J.K.N., J.Chem.Soc. 27 (1948)
76 BARKER C.C., HIRST E.L., YOUNG G.T., Nature 147 296 (1941)
77 MONTGOMERY E.M., WEAKLEY F.B., HILBERT G.E., J.Am.Chem.Soc. 69 2249 (1947) 71 1682 (1949)
78 MEYER K.H., BERNFELD P., Helv.Chim.Act. 23 875 (1940)
79 SAMEC M., Stärke 13 283 (1961)
80 CORI C.F., CORI G.T., COLOWICK, Proc.Soc.Expl.biol.med. 34 702 (1936) et 36 119 (1937)

81 CORI G.T., CORI C.F., SCHMIDT G., J.Biol.Chem. 129 629 (1939)

82 BEAR R.S., CORI C.F., J.Biol.Chem. 140 111 (1940)

83 HANES C.S., Nature 145 348 (1940)
Proc. Roy.Soc. B 128 421 (1940)
B 129 174 (1940)

84 BOURNE E.J., PEAT S., J.Chem.Soc. 877 (1945)

85 BOURNE E.J., MACEY A., PEAT S., J.Chem.Soc. 882 (1945)

86 HAWORTH W.N., PEAT S., BOURNE E.J., Nature 236 (1944)

87 HUSEMANN E., BAERL. Makrom.Chem. 10 183 (1953)

88 BALDWIN R.R., BEAR R.S., RUNDLE R.E., J.Am.Chem.Soc. 66 111 (1944)

89 LIPPERT R. (HUSEMANN E.) Thèse soutenue en 1956 à Fribourg (Allemagne)

90 HUSEMANN E., BARTL H., Makromlekulare Chem. 10 183 (1953)

91 HUSEMANN E., FRITZ B., LIPPERT R., PFANNEMULLER B., SCHUPP E., Makrom.Chem. 26 181 (1958)

92 HUSEMANN E., FRITZ B., LIPPERT R., PFANNEMULLER B., Makrom.Chem. 26 199 (1958)

93 HUSEMANN E., LIPPERT R., PFANNEMULLER B., Makrom.Chem. 26 214 (1958)

94 HUSEMANN E., Makrom.Chem. 35 239 (1960)

95 FISCHER E., Ber.dtsch.Chem.Ges. 23 3687 (1890)

96 MORA P.T., WOOD J.W., MAURY P., YOUNG B.G., J.Am.Chem.Soc. 80 693 1685 3700 (1958)

97 MORA P.T., YOUNG B.G., Nature 181 1402 (1958)

98 DURAND H.W., DULL M.F., TIPSON R.S., J.Am.Chem.Soc. 80 3691 (1958)

99 MICHEEL F. et collaborateurs, Makrom.Chem. 48 1 17 24 38 (1961)

100 MICHEEL F., GRESSER W., 91 12 14 (1958)

101 REINHARDT M., Thèse soutenue en 1960 à Fribourg (Allemagne)

102 STACY C.J., FOSTER J.F., J.Polym.Sci. 20 57 (1956)

103 KILLION P.J., FOSTER J.F., J.Polym.Sci. 46 65 (1960)

104 BURCHARD W., Colloque de Chimie Macromoléculaire du 8 au 10 Mars 1962 à Fribourg (Allemagne)

105 EVERETT W.W., FOSTER J.F., J.Am.Chem.Soc. 81 3459 (1959)

106 LANSKY, KOOI M., SCHOCH T.J., J.Am.Chem.Soc. 71 4066 (1949)

107 COWIE J.M.G., GREENWOOD C.T., J.Chem.Soc. 2658 (1957)

108 COWIE J.M.G., Makrom.Chem. 42 230 (1961)

109 SCHOCH T.J., dans "Starch and its derivatives" éd. par J.A. RADLEY, Chapman & Hall Ltd Londres (1953) vol. 1 p. 171.

110 AUGUSTAT S., GROHN H., Stärke 14 39 (1962)

111 FOSTER J.F., HIXON R.M., J.Am.Chem.Soc. 66 557 (1944)

112 STAUDINGER H., HUSEMANN E., Liebigs Ann.Chem. 572 195 (1937)

113 STAUDINGER H., Koll.Zeitschr. 87 308 (1939)

114 STAUDINGER H., Naturwissenschaften 25 673 (1937)

115 CAESAR J., J.Am.Chem.Soc. 69 617 (1947)

116 WOLFF J.A., RIST C.E., J.Am.Chem.Soc. 73 4927 (1951)

117 WOLFF J.A., WATSON P.R., RIST C.E., J.Am.Chem.Soc. 74 3061 (1952) ; 75 4897 (1953)

118 HUSEMANN E., BURCHARD W., PFANNEMULLER B., WERNER R., die Stärke 13 196 (1961)

119 BURCHARD W., HUSEMANN E., Makrom.Chem. 44-46 387 (1961)

120 JAYME G., TAPPI, 44 299 (1961)

121 JAYME G., WERBURG W., Reyon Zellw.Chem.Fas. 32 193 275 (1954)

122 JAYME G., BERGMANN W., Reyon Zellw. Chem. Fas.. 34 27 (1956)

123 JAYME G., BERGMANN W., Papier 10 88 307 (1956)

124 EDELMANN K. et HORN E., Faserf.u.Textiltechn. 9 493 (1958)

125 VALTASAARI L., Paperi ja Puu 30 243 (1957)

126 FRANKE W., Liebigs Ann. 486 242 (1931)

127 STAUDINGER H., Hochmolekulare Substanzen, Springer, Berlin (1930)

128 STAUDINGER H., Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen, Springer, Berlin (1932) (réédité 1960)

129 HUGGINS M.L., J.Phys.Chem. 42 911 (1938) 43 439 (1939)

130 KRAEMER E.D., Ind.Eng.Chem. 30 1200 (1938)

131 MARK H., ALFREY T., MESROBIAN R.B., Etat actuel de la Chimie et de la Physique des molécules géantes. Masson, Paris (1950) p. 109.

132 KUHN W., Koll.Zeitschr. 68 2 (1934)

133 FROMM H., Koll.Zeitschr. 126 72 (1952)

134 UMSTÄTTER H., Struktur Mechanik, Dresden et Leipzig (1948)

135 SCHURZ J., Koll.Zeitschr. 154 97 (1957)

136 HAGENBACH F., Ann.Phys. 109 385 (1860)

137 SCHULZ G.V., Zeitschr. Elektrochem. 43 479 (1897)

138 KROEPELIN H., Ber.Deutsch.Chem.G. 62 3056 (1929)

139 STAUDINGER H., SORKIN M., Ber.Deutsch.Chem.G.70 2013 (1937)

140 OKA S., dans "Rheology Theory and Applications" F.R. Eirich vol. 3, Academic Press, New York (1960) p. 25.

141 FLORY J.P., J.Chem.Phys. 17 303 (1949)

142 FLORY J.P., Fox T.G. jr, J.Polym.Sci. 5 745 (1950)

143 FLORY J.P., Fox T.G., J.Am.Chem.Soc. 73 1904 (1951)

144 CANTOW M., MEYERHOFF G., SCHULZ G.V., Makrom.Chem. 49 1 (1961)

145 ZIMM B.H., KILB R.W., J.Polym.Sci. 37 19 (1959)

146 PERSOZ B., Introduction à l'étude de la rhéologie, Dunod, Paris (1960) p. 27, p. 12.

147 PHILIPPOFF W., Viskosität der Kolloide, Th. Steinkopff, Dresden (1942) p. 141

148 GEOFFROY R., Le blé, la farine, le pain. Dunod, Paris (1939) p. 125

149 SCHOFFIELD R.K., SCOTT BLAIR G.W., Proc.Roy.Soc.Lond. 137 707 (1932) ; 138 557 (1933); 141 72 (1933).

150 MULLER G.F., Comptes Rendus du 5ème Congrès Intern. des techniques et de la chimie dans les Industries Agricoles, Budapest, 2 539 (1939)

151 CAESAR C.V., dans KERR R.W. Chemistry and Industry of Starch, Academic Press, New York (1950) p.249

152 EFFRONT J., Compt.Rend. 190 1170 (1930) Ann.Soc.Zymologie 2 1 (1930)

153 BECHTEL W.G., Cereal Chem. 28 29 (1951)

154 GUILBOT A., LEVAVASSEUR G., Compt.Rend. 219 728 (1954)

155 GUILBOT A., MERCIER C., Journée de l'Amidon, Paris, 23-24 Mars 1962

156 BUNGENBERG · de JONG H.G., Rec.trav.chim. P.B. 43 190 (1924)

157 OSTWALD W., Koll.Zeitschr. 12 213 (1913)

158 SCHOEN M., Traité de chimie organique (Grignard) Masson, Paris (1938) Tome 8, p. 633.

159 KESLER C.C., BECHTEL W.G., dans "Starch and its derivatives" Radley J.A., Chapman and Hall, Londres (1953) vol. II p. 405.

160 SELLING H.J., LAMOEN F.L.J., Chem.Weekblad 43 602 (1947)

161 KESLER C.C., BECHTEL W.G., Anal.Chem. 19 16 (1947)

162 ANKERS C.A., GEDDES W.F., Cereal Chem. 21 335 (1944)

163 HOSTEE J., Chem.Weekblad 46 515 (1950)

164 CAESAR C.V., dans KERR R.W. Chemistry and Industry of Starch, Academic Press, New York (1950) p.350

165 GLASSTONE S., LAIDLER K.J., EYRING M., Theory of Rate Process Mc Grawhill Book Co New York (1941) p. 505

166 HATSCKEK E., Koll.Zeitschr. 13 88 (1913)

167 HATSCKEK E., Trans.Farad.Soc. 9 80 (1913-1914)

168 FARROW F.D., LOWE G.M., NEALE S.M., J.Text.Inst. 14 T 414 (1923) ; 19 T 18 (1928)

169 BINGHAM, Fluidity & Plasticity, Mc Grawhill Co New York (1922) p. 19

170 RICHARDSON W.A., WAITE R., J.Text.Inst. 24 T 383 (1933)

171 HIGGINBOTHAM R.S., J.Text.Inst. 38 T 131 (1947)

172 BRIMHALL B. et HIXON R.M., Cereal Chem. 19 425 (1942)

173 HOLLO J., SZEJTLI J., HORNYAK J., Bulletin de l'Institut technologique de chimie agricole, Budapest, (1959) p. 39.

174 ERLANDER S., FRENCH D., J.Am.Chem.Soc. 80 4413 (1958)

175 Mc KENNEL R., 30ème conférence annuelle de l'American Society of Rheology, Lehigh University, Pennsylvania (Nov. 1959).

176 WELTMANN, KUHNS, N.A.C.A. techn. note 3510 (1955)

177 MOONEY, EWART, Physics 5 350 (1934)

178 HIGGINBOTHAM R.S., BENBOW J.J., J.Sci.Instrum. 27 139 (1950)

179 Mc KENNELL R., Proc. 2nd int.Cong.Rheol. Oxford 1953, Butterworth, London (1954) et Anal. Chem. 28 1710 (1956)

180 MARKOVITZ, ELYASH, PADDEN, DE WITT, Coll.Sci. 10 165 (1955)

181 MELL.J..Oil. Colour Chem. 39 832 (Nov. 1956)

182 KEPES A., Thèse de doctorat es Sciences physiques, Faculté des Sciences, Université de Strasbourg (1958)

183 Norme Afnor NFX01-001, Normes fondamentales: nombres normaux (Mars 1957)

184 REINER M., Rheol.Bull. 16 53 (1945) et REINER, Rheologie théorique, Dunod, Paris (1955) p.148

185 KEPES A., Rheologica Acta 1 n° 4-6 672 (1961)

186 KUHN W., MOSER P., Makrom.Chem. 44-46 71 (1961)

187 PERSOZ B., Introduction à l'étude de la rhéologie, Dunod, Paris (1960) p. 39.

188 MARTINDALE J.G., J.Text.Inst. 36 T 35 (1945)

189 TOSHIO HATA, Chem. High.Polym. (jap) 4 67 (1947)

190 HILDEBRAND V., communication privée (1947)

191 MEYBECK J., Exposé à la réunion du 28.6.1948 de la Commission des Encollages de l'Institut Textile de France.

192 SCHUTZ R., MARGUIER S., Bull. de l'Inst.Text.de Fr. n° 43, 81 (Déc. 1953)

193 KING D.E., WEIL H.A., CONDO F.E., RUTHERFORD H.A., Textile Research Jl. 9 567 (1952)

194 ZILAHY M., KELEN I., Acta techn., acad.scient.hung. 18 n° 1-2, 37 (1957)

195 SCHUTZ R., Bull. de l'Inst.Text.de Fr. n° 81, 87 (Mai 1959)

196 YELLAND W.E., Text.Res. Jl. 9 285 (1939)

-o-o-o-o-o-o-

Propositions données par la Faculté
ou éventuellement, seconde thèse :

"Les transitions dans les polymères utilisés par
l'industrie textile".

Strasbourg, le 19 Mai 1962
Le Président de Thèse
MAILLARD.

VU
Strasbourg, le 19 Mai 1962
Le Doyen,
J.H. VIVIEN.

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 22 Mai 1962
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université,
J.F. ANGELLOZ